

Universidad de Santiago de Compostela

Facultad de Química

Departamento de Química Inorgánica



**Síntesis y caracterización de nuevos
compuestos de Pd(II) con ligandos
nitrogenados. Aplicaciones en catálisis.**

Paula M^a Polo Ces



**JOSÉ MANUEL VILA ABAD, M^a TERESA PEREIRA LORENZO
CATEDRÁTICOS Y JUAN MANUEL ORTIGUEIRA AMOR,
PROFESOR TITULAR DEL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
INORGÁNICA DE LA UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE
COMPOSTELA**

HACEN CONSTAR:

Que el trabajo de investigación titulado “*Síntesis y caracterización de nuevos compuestos de Pd(II) con ligandos nitrogenados. Aplicaciones en catálisis.*” ha sido realizado por la licenciada en Química con grado Doña **Paula M^a Polo Ces** en el departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Santiago de Compostela bajo su dirección y autorizan su presentación como Tesis Doctoral para la obtención del grado de Doctor en Química.

Y para que así conste donde sea necesario firman el presente, conjuntamente con la interesada, en Santiago de Compostela a 1 de Junio de 2016.

José Manuel Vila Abad

M^a Teresa Pereira Lorenzo

Juan Manuel Ortigueira Amor

Paula M^a Polo Ces





Memoria presentada por la licenciada en
Química con grado Dña. **Paula Mª Polo Ces**
para optar al título de Doctor en Química por la
Universidad de Santiago de Compostela.

Santiago de Compostela, Julio 2016.





A mis padres,



Abreviaturas

A continuación, se detalla una lista de las abreviaturas, acrónimos, siglas y otros términos empleados a lo largo de la presente memoria.

δ	desplazamiento químico
$\bar{\nu}$	número de onda
ν_{as}	frecuencia asimétrica
ν_s	frecuencia simétrica
Δ	diferencia
A.E.	análisis elemental
AcO	acetato
Ar	arilo
<i>c</i>	cuartete
<i>ca.</i>	circa, cerca de
cat	catalizador
CHCl ₃	cloroformo
cm ³	centímetros cúbicos
COSY	espectroscopia de correlación
Conv.	conversión
Cy	ciclohexil
<i>d</i>	doblete
<i>d</i> _{A-B}	distancia entre los átomos A y B
<i>dd</i>	doblete de doblete
DMF	dimetilformamida
DMSO	dimetilsulfóxido
dppm	bis(difenilfosfina)metano
dppe	1,2-bis(difenilfosfina)etano
dppb	1,4-bis(difenilfosfina)butano
dppp	1,3-bis(difenilfosfina)propano
equiv.	equivalentes
Et	etilo
EtOH	etanol
g	gramos

IR	infrarrojo
$^nJ_{AB}$	constante de acoplamiento a n enlaces entre núcleos A y B
m	multiplete
Me	metilo
MeOH	metanol
MHz	Megahertzios
mL	mililitros
mmol	milimol
ORTEP	gráfico de elipsoides térmicos
OTf	triflato
Ph	fenilo
ppm	partes por millón
RMN	resonancia magnética nuclear
rt.	temperatura ambiente
s	singlete
sa	singlete ancho
sept.	septete
t	triplete
THF	tetrahidrofurano
t	tiempo
vdpp	1,1'-bis(difenilfosfina)eteno
RX	rayos X

ÍNDICE DE CONTENIDO





Capítulo 1 Introducción	3
1.1 Compuestos ciclometalados	3
1.1.1 Reacción de ciclometalación	5
1.1.2 Paladaciclos	8
1.1.3 Síntesis de complejos ciclopaladados	10
1.1.4 Reactividad	17
1.2 Compuestos de coordinación	20
1.2.1 Tipos de compuestos de coordinación	21
1.2.2 Síntesis de compuestos de coordinación	23
1.3 Aplicaciones	23
Capítulo 2 Antecedentes, Objetivos y Plan de Trabajo	27
2.1 Objetivos	29
2.2 Plan de Trabajo	29
Capítulo 3 Materiales y Técnicas Experimentales	33
3.1 Reactivos y Disolventes	33
3.1.1 Reactivos Orgánicos	33
3.1.2 Reactivos Inorgánicos	34
3.1.3 Disolventes	35
3.2 Técnicas de Caracterización	36
3.2.1. Análisis Elemental	36
3.2.2 Espectroscopia Infrarroja	36
3.2.3 Espectroscopia de RMN	43
3.2.4 Difracción de Rayos X	47
Capítulo 4 Paladaciclos Derivados de Bases de Schiff Tridentadas [C,N,S]	55
4.1 Epígrafe	55
4.2 Síntesis y caracterización de iminas $\text{ArC(H)=N[2-(SMe)Ar]}$	58
4.2.1 Síntesis de las iminas a-c	58
4.2.2 Caracterización de las iminas a-c	60
4.3 Síntesis y caracterización de compuestos monometalados derivados de las iminas a-c	62
4.3.1 Síntesis de los complejos mononucleares 1a-1c	62

4.3.2 Caracterización de los complejos mononucleares 1a-1c	64
4.4 Reactividad de los compuestos 1a-1c frente a bases de Lewis y metaloligandos	70
4.4.1 Síntesis de precursores de compuestos heterodinucleares	72
4.4.2 Caracterización de precursores de compuestos heterodinucleares	75
4.4.3 Síntesis de metaloligandos [P] y compuestos heterodinucleares	76
4.4.4 Caracterización de los complejos 2a-9c	84
Capítulo 5 Compuestos Ciclometalados Derivados de Diiminas [N,C,C,N]	103
5.1 Epígrafe	103
5.2 Síntesis y caracterización de diiminas no simétricas y simétricas de fórmula general $\text{Ar}\{\text{C}(\text{R}_2)=\text{NR}_1\}_2$, $\text{R}_2 = \text{H}, \text{Me}$	106
5.2.1 Síntesis de las diiminas no simétricas d-h	106
5.2.2 Síntesis de las diiminas simétricas i-o	114
5.2.3 Caracterización de las diiminas simétricas i-o	118
5.3 Síntesis y caracterización de compuestos metalados derivados de los ligandos i-o	121
5.3.1 Síntesis de los compuestos diciclometalados derivados de los ligandos i-k	121
5.3.2 Síntesis de los compuestos derivados de los ligandos l-o	126
5.3.3 Caracterización de 1ai-1k y 1m	128
5.3.4 Síntesis de los compuestos 2i-2k con ligando cloro	133
5.3.5 Caracterización de los derivados halogenados 2i-2k.	136
5.4 Reactividad de 2i-2k frente a ligandos monodentados.	141
5.4.1 Preparación de los complejos 3i-3k.	142
5.4.2 Caracterización de los derivados 3i-3k.	143
5.5 Otros Ensayos	149
Capítulo 6 Compuestos Ciclometalados Derivados de Diiminas [C,N,N,C]	155
6.1 Epígrafe	155
6.2 Síntesis y caracterización de diiminas [C,N,N,C] de fórmula general $(\text{ArC}(\text{H})=\text{NAr-})_2\text{O}$	158
6.2.1 Síntesis del precursor 4-(tetradeciloxi)-2-metoxibenzaldehído	158
6.2.2 Caracterización del precursor	159

6.2.3 Síntesis de los ligandos p-r	160
6.2.4 Caracterización de los ligandos p-r	163
6.3 Síntesis y caracterización de compuestos dimetalados derivados de los ligandos p-r	165
6.3.1 Síntesis de los compuestos con ligando acetato puente derivados de los ligandos p-r	165
6.3.2 Caracterización de los compuestos dimetalados 1p-1r	168
6.3.3 Síntesis de los compuestos 2p-2r	176
6.3.4 Caracterización de los compuestos 2p-2r	178
6.4 Reactividad de los compuestos 2p-2r frente a ligandos fosfina	179
6.4.1 Preparación de los complejos 3p-7r	181
6.4.2 Caracterización de los complejos 3p-7r	187
Capítulo 7 Compuestos Derivados de Tiosemicarbazonas Bidentadas	199
7.1 Epígrafe	199
7.1.1 Antecedentes	199
7.1.2 Comportamiento [C,N,S] o [N,S] de los ligandos tiosemicarbazona	202
7.2 Síntesis y caracterización de ligandos tiosemicarbazona de fórmula general $R_1(H)C=N-N(H)-C(=S)-NHR_2$	204
7.2.1 Caracterización de los ligandos tiosemicarbazida s-v	206
7.3 Síntesis y caracterización de los complejos	213
7.3.1 Síntesis de los complejos 1s-1v	214
7.3.2 Caracterización de los compuestos 1s-1v	216
7.3.3 Pautas de coordinación de las tiosemicarbazonas s-v	226
7.4 Reactividad de los complejos frente a ligandos monodentados	228
7.4.1 Preparación de los complejos 2u-3v	229
7.4.2 Caracterización de los complejos 2u-3v	230
Capítulo 8 Actividad Catalítica de los Complejos en la Reacción de Suzuki-Miyaura	241
8.1 Epígrafe	241
8.2 Reacción de Suzuki-Miyaura	241
8.2.1 Mecanismo	243
8.2.2 Ácidos borónicos y derivados	246

8.2.3 Reactivos electrófilos	246
8.2.4 Sistemas catalíticos	246
8.2.5 Condiciones de reacción	249
8.3 Metodología seguida en los ensayos de actividad catalítica	250
8.3.1 Sistema de reacción	250
8.3.2 Modo de operación	251
Capítulo 9 Conclusiones	263
Apéndice Esquemas de reacción	267



CAPÍTULO 1

Introducción

1.1 Compuestos ciclometalados	3
1.1.1 Reacción de ciclometalación	5
1.1.2 Paladaciclos	8
1.1.3 Síntesis de complejos ciclopaladados	10
1.1.4 Reactividad	17
1.2 Compuestos de coordinación	20
1.2.1 Tipos de compuestos de coordinación	21
1.2.2 Síntesis de compuestos de coordinación	23
1.3 Aplicaciones	23

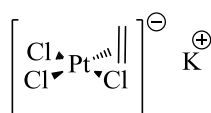


Capítulo 1 Introducción

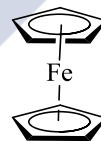
1.1 Compuestos ciclometalados

La Química Organometálica es una disciplina que ha tenido un lento desarrollo si se compara con otros campos de la química. Sus comienzos se remontan a acontecimientos individuales, prácticamente aislados o serendípicos incapaces por sí mismos de estimular su desarrollo como un área de trabajo independiente y con identidad propia. Históricamente, el inicio de la Química Organometálica se le atribuye a L. C. Cadet por la obtención, en el año 1760, de sus compuestos de arsénico.

A este primer descubrimiento le siguieron, por orden cronológico, la obtención del primer complejo organometálico de un metal de transición que se otorga a Zeise por la síntesis en 1827, de $\text{K}[\text{PtCl}_3(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$; los trabajos de Frankland quien preparó numerosos alquilos metálicos sensibles al aire: ZnEt_2 (1849) y HgMe_2 (1852); los carbonilos metálicos de Schützenberger $[\text{Pt}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ y $[\text{Pt}(\text{CO})\text{Cl}_2]_2$ (1868-1870); los carbonilos metálicos $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ (1890) y $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ (1891) de Mond y Berthelot, y por último pero no por ello menos importantes, los complejos de Werner (1893) y los reactivos de Grignard (1900). Estos últimos junto con los organolíticos de Schlenk supusieron una importante innovación para la síntesis orgánica.

K⁺

RMgX



Sal de Zeise, 1827

Reactivo de Grignard, 1900

Ferroceno, 1951

Figura 1.1. Algunos de los primeros compuestos organometálicos conocidos.

Pero, el punto de inflexión que da comienzo a la auténtica revolución de la Química Organometálica es el descubrimiento del ferroceno en 1951,^[1] cuyos descubridores –Kealy y Pauson– describieron como "un nuevo tipo de compuesto que podríamos decir híbrido orgánico y de hierro". Es aquí cuando la Química Organometálica surge como una disciplina independiente.

La influencia científica de este descubrimiento en las diferentes áreas de la Química resultó de magnitud incommensurable, lo que dio lugar a partir de aquí

¹ T. J. Kealy, P. L. Pauson; *Nature (London, U. K.)*, **1951**, 168, 1039.

a la obtención de diferentes compuestos y procesos, algunos de ellos de gran interés industrial.

En este contexto se enmarcan los orígenes de los compuestos ciclometalados. Así, en primer lugar, cabe nombrar el descubrimiento en 1963 de la reacción de ciclometalación por parte de Kleiman y Dubeck,^[2] quienes obtuvieron un metalaciclo de cinco miembros por activación intramolecular del enlace C–H al tratar azobenceno con níqueloceno (**Figura 1.2a**).

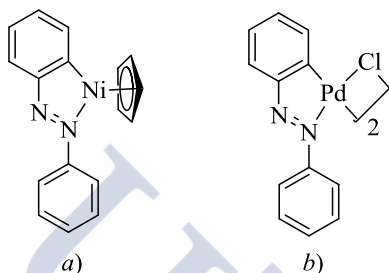


Figura 1.2. a) Primer compuesto ciclometalado descrito en la bibliografía, Kleiman y Dubeck (1963). b) Primer compuesto ciclopaladado publicado en la bibliografía, Cope y Siekman (1965).

Tan solo dos años más tarde, en 1965, Cope y Siekman^[3] aíslan el primer compuesto ciclometalado de paladio (**Figura 1.2b**), estudio al que poco más tarde le sucederían reacciones análogas con otros ligandos como *N,N*-dimetilbencilaminas,^[4] *N,N*-dimetil-fenilmetanoamina,^[5] fenilpiridinas,^[6] *N*-bencilidenanilinas^[7] y oximas^[8] (**Figura 1.3**).

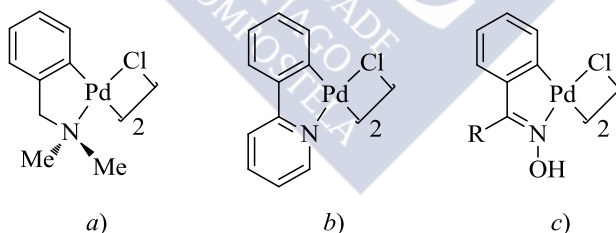


Figura 1.3. Algunos ejemplos de compuestos paladadíclicos posteriores al descubrimiento de Cope y Siekman, derivados de: a) *N,N*-dimetil-fenilmetanoamina; b) fenilpiridina y c) oxima.

² J. P. Kleiman, M. Dubeck; *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 1544.

³ A. C. Cope, R. W. Siekman; *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, 87, 3272.

⁴ A. C. Cope, E. C. Friedrich; *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 909.

⁵ R. L. Bennett, M. I. Bruce, B. L. Goodall, M. Z. Iqbal, F. G. A. Stone; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1972**, 1787.

⁶ A. Kasahara; *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **1968**, 41, 1272.

⁷ S. P. Molnar, M. Orchin; *J. Organomet. Chem.*, **1969**, 16, 196.

⁸ H. Onoue, K. Minami, K. Nakagawa; *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **1970**, 43, 3480.

Sin embargo, no es hasta 1973, cuando Trofimenko^[9] emplea por primera vez el término de “ciclopaladación” para referirse a este tipo de reacciones en las que un ligando orgánico sufre una metalación intramolecular con la formación de un anillo quelato, conteniendo éste un enlace σ Pd–C y un enlace coordinado entre el elemento metálico y un átomo donador del ligando. A partir de esta denominación, surge el término “ciclometalación”^{*} para referirse genéricamente a la formación de compuestos de este tipo con otros metales.^[10,11] En la actualidad se utilizan diversos sinónimos para referirse a los productos de las reacciones de ciclometalación. Así, pueden denominarse compuestos ciclometalados, metalaciclos y si el átomo metálico es paladio se nombran como paladaciclos o compuestos ciclopaladados.

Desde entonces, han sido numerosas las publicaciones científicas referidas al estudio de los complejos ciclopaladados, tanto desde el punto de vista sintético, como estructural o de aplicabilidad;^[12-16] ya que si bien la reacción de ciclometalación es una herramienta sintética atractiva y versátil para la creación de nuevas entidades organometálicas, en la actualidad, la síntesis de paladaciclos ha cobrado un nuevo impulso por su aplicación como precursores catalíticos en las reacciones de Heck y Suzuki.

Por ello no es sorprendente que durante los últimos años la activación de enlaces C–H catalizada por complejos de paladio se haya erigido como una estrategia sintética poderosa para la formación de nuevos enlaces C–C.

1.1.1 Reacción de ciclometalación

La reacción de ciclometalación, descubierta en la década de 1960,^[17,18] se ha convertido en una de las reacciones más estudiadas de la Química Organometálica y puede describirse como la activación de un enlace C–H

⁹ S. Trofimenko; *Inorg. Chem.*, **1973**, 12, 1215.

^{*} La denominación “ciclometalación” se atribuye indirectamente a S. Trofimenko, al emplear por primera vez el término “ciclopaladación” en 1973.

¹⁰ R. L. Bennett, M. I. Bruce, F. G. A. Stone; *J. Organomet. Chem.*, **1975**, 94, 65.

¹¹ M. Nolte, E. Singleton, E. Van der Stok; *J. Organomet. Chem.*, **1977**, 142, 387.

¹² J. Dupont, C. S. Consorti, J. Spencer; *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)*, **2005**, 105, 2527.

¹³ I. Omae; *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, 248, 995.

¹⁴ R. B. Bedford, C. S. J. Cazin, D. Holder; *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, 248, 2283.

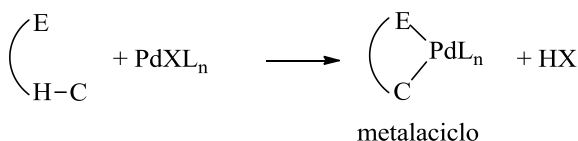
¹⁵ P. Sehnal, R. J. K. Taylor, I. J. S. Fairlamb; *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)*, **2010**, 110, 824.

¹⁶ M. Albrecht; *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)*, **2010**, 110, 576.

¹⁷ J. P. Kleiman, M. Dubeck; *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 1544.

¹⁸ A. C. Cope, R. W. Siekman; *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, 87, 3272.

mediada por un metal –en este caso paladio– para formar un metalaciclo que comprende un nuevo enlace σ M–C.



E = heteroátomo donador; X = grupo saliente

Figura 1.4. Esquema general de la reacción de ciclopaladación con activación intramolecular.

Comúnmente, la reacción transcurre en dos etapas fundamentales: formación de un enlace de coordinación entre el átomo metálico y el átomo donador (del grupo 15 o 16) que forma parte de una molécula orgánica; y consiguiente activación intramolecular del enlace C–H que cierra el metalaciclo. Esta precoordinación del ligando inicial, altera la densidad electrónica en el centro metálico, y favorece estéricamente el paso de la activación del enlace C–H. Además, la posterior metalación se ve facilitada por el efecto director que ejerce el heteroátomo al reducir el coste entrópico y entálpico de la etapa de ciclación.^[19] La estabilidad del producto de la reacción se debe a la fortaleza del enlace M–C del paladaciclo, íntimamente relacionada con la quelatación.^[20]

Estos factores, entre otros, representan en parte el enorme progreso que ha alcanzado la activación intramolecular del enlace C–H y C–R durante las últimas décadas en comparación con los procesos intermoleculares.^[19]

Por otro lado, el éxito de la ciclometalación también depende de una serie de factores estéricos y electrónicos que están directamente asociados con el proceso de la ciclometalación como son, la *naturaleza del heteroátomo*, el *tamaño del metalaciclo*, el *carbono metalado* y la *regioselectividad* que se comentarán más adelante en este mismo capítulo.

1.1.1.1 Tipos de ligandos

En la bibliografía aparecen descritos gran cantidad de compuestos ciclometalados de distintos ligandos orgánicos con distintos átomos donadores (N,^[21] P,^[22] As,^[23] O^[24] o S,^[25] entre otros) pero entre las numerosas familias de

¹⁹ M. Albrecht; *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)*, **2010**, 110, 576.

²⁰ J. Dupont, C. S. Consorti, J. Spencer; *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)*, **2005**, 105, 2527.

²¹ I. Omae; *Chem. Rev.*, **1979**, 79, 287.

²² I. Omae; *Coord. Chem. Rev.*, **1980**, 32, 235.

²³ I. Omae; *Coord. Chem. Rev.*, **1982**, 42, 245.

²⁴ I. Omae; *Coord. Chem. Rev.*, **1988**, 83, 137.

ligandos son los *N*-donadores y más concretamente las bases de Schiff los que reúnen más ejemplos de compuestos ciclotmetalados.

Así, la formación de iminas (bases de Schiff) mediante la reacción desarrollada por H. Schiff en 1864,²⁶ tiene lugar por la condensación de un grupo carbonilo (aldehído o cetona) con una amina primaria. Las condiciones experimentales empleadas en el proceso de condensación son variadas desde la utilización de diversos disolventes –agua, alcoholes, disolventes halogenados...– hasta la variación de un amplio margen de temperaturas de trabajo.

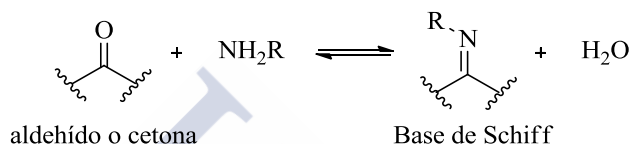


Figura 1.5. Equilibrio de formación de bases de Schiff.

La facilidad para modificar la naturaleza de los ligandos debido a los diferentes átomos potencialmente donadores que pueden contener los aldehídos, las cetonas o las aminas de partida, hace posible la existencia de diferentes tipos de ligandos, tales como ligandos $[C,N]$,^[27,28] ligandos tipo pinza^[29,30] $[N,C,N]$, $[C,N,C]$, $[C,N,N]$ o ligandos bis- $[C,N]$.^[31]

1.1.1.2 Naturaleza del átomo metálico

Aunque en la actualidad se conocen una gran variedad de compuestos ciclotmetalados de diferentes metales de transición y, en concreto, aquellos que presentan configuración d^6 y d^8 , tales como Mn(I),^[32] Re(I),^[33] Fe(II),^[34]

²⁵ I. Omae; *Coord. Chem. Rev.*, **1979**, 28, 97.

²⁶ H. Schiff; *Ann. Chem. Pharm.*, **1864**, 131, 118.

²⁷ H. Onoue, I. Moritani; *J. Organomet. Chem.*, **1972**, 43, 431.

²⁸ R. Bosque, C. López, J. Sales, X. Solans, M. Font-Bardia; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1994**, 735.

²⁹ D. Song, R. H. Morris; *Organometallics*, **2004**, 23, 4406.

³⁰ B. Soro, S. Stoccoro, G. Minghetti, A. Zucca, M. A. Cinellu, S. Gladiali, M. Manassero, M. Sansoni; *Organometallics*, **2005**, 24, 53.

³¹ J. M. Vila, M. Gayoso, M. T. Pereira, M. López, J. J. Fernández, A. Fernández, J. M. Ortigueira; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1997**, 623, 844.

³² M. Pfeffer, E. P. Urriolabeitia, J. Fischer; *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 643.

³³ E. Oehlke, S. Kong, P. Arciszewski, S. Wiebalck, U. Abram; *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 9118.

³⁴ S. Mukherjee, D. N. Bowman, E. Jakubikova; *Inorg. Chem.*, **2015**, 54, 560.

Ru(II),^[35] Os(II),^[36] Rh(III)^[37] e Ir(III)^[38] para configuración d^6 y Co(I),^[39] Rh(I),^[40] Ir(I),^[41] Ni(II),^[42] Pd(II) y Pt(II)^[43] para configuración d^8 ; también hay ejemplos de compuestos ciclotmetalados de metales no transicionales (tales como Li,^[44] Mg,^[45] Ga,^[46] Al,^[47] In^[48] y Sn^[49]) aunque son menos frecuentes. Pese a todo, los sistemas más estudiados son con diferencia los que presentan al paladio^[50] como centro metálico, de ahí que sea el único para el que sus compuestos reciben el nombre específico de paladaciclos.

1.1.2 Paladaciclos

Desde su descubrimiento a mediados de la década de 1960, los paladaciclos han suscitado un interés especial entre la comunidad científica debido entre otros aspectos a la facilidad de su síntesis, la estabilidad que presentan al aire y más recientemente, debido a sus propiedades físicas únicas que hacen que estos compuestos hayan experimentado un renacimiento que ha sido fundamental en el desarrollo reciente de catálisis homogénea.^[51]

Así, de manera general, un paladaciclo puede ser definido como un compuesto de paladio que contiene un enlace paladio-carbono estabilizado intramolecularmente por uno o dos átomos donadores (Y), donde la parte orgánica actúa como un ligando C-donador aniónico de cuatro o seis

³⁵ B. Bagh, A. M. McKinty, A. J. Lough, D. W. Stephan; *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 2712.

³⁶ T. Bolano, M. A. Esteruelas, I. Fernández, E. Onate, A. Palacios, J.-Y. Tsai, C. Xia; *Organometallics*, **2015**, 34, 778.

³⁷ S. K. Seth, S. Mandal, P. Purkayastha, P. Gupta; *Polyhedron*, **2015**, 95, 14.

³⁸ S. Salinas, M. A. Soto-Arriaza, B. Loeb; *Polyhedron*, **2011**, 30, 2863.

³⁹ R. Beck, U. Floerke, H.-F. Klein; *Organometallics*, **2015**, 34, 1454.

⁴⁰ G. Van Koten, J. T. B. H. Jastrzebski, J. G. Noltes; *J. Organomet. Chem.*, **1978**, 148, 317.

⁴¹ A. A. H. Van der Zeijden, G. Van Koten, R. Luijk, D. M. Grove; *Organometallics*, **1988**, 7, 1556.

⁴² Z. Yang, D. Liu, Y. Liu, M. Sugiy, T. Imamoto, W. Zhang; *Organometallics*, **2015**, 34, 1228.

⁴³ D. M. Jenkins, J. F. Senn, S. Bernhard; *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 8077.

⁴⁴ C. T. Viswanathan, C. A. Wilkie; *J. Organomet. Chem.*, **1973**, 54, 1.

⁴⁵ A. Pape, M. Lutz, G. Mueller; *Angew. Chem.*, **1994**, 106, 2375.

⁴⁶ A. H. Cowley, F. P. Gabbaie, D. A. Atwood, C. J. Carrano, L. M. Mokry, M. R. Bond; *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 1559.

⁴⁷ F. K. Desmarais, H. A. Joly; *Organometallics*, **2015**, 34, 1264.

⁴⁸ H. Schumann, O. Just, T. D. Seuss, F. H. Goerlitz, R. Weimann; *J. Organomet. Chem.*, **1994**, 466, 5.

⁴⁹ G. D. Smith, V. M. Visciglio, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell; *Organometallics*, **1992**, 11, 1064.

⁵⁰ T. Zhang, M. T. Tudge; *Tetrahedron Lett.*, **2015**, 56, 2329.

⁵¹ H. Joshi, O. Prakash, A. K. Sharma, K. N. Sharma, A. K. Singh; *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2015**, 2015, 1542.

electrones.^[52] De acuerdo con esta definición, los paladacilos pueden dividirse en dos clases diferentes tal y como puede observarse en la **Figura 1.6**; [C,Y] donador de cuatro electrones o [Y,C,Y] donador de seis electrones.^[52]

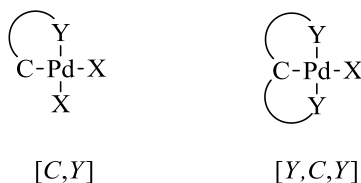


Figura 1.6. Representación de las estructuras más frecuentes de los complejos ciclopaladados.

Dependiendo de la naturaleza de los ligandos X, los correspondientes complejos pueden clasificarse como neutros, aniónicos o catiónicos.^[52]

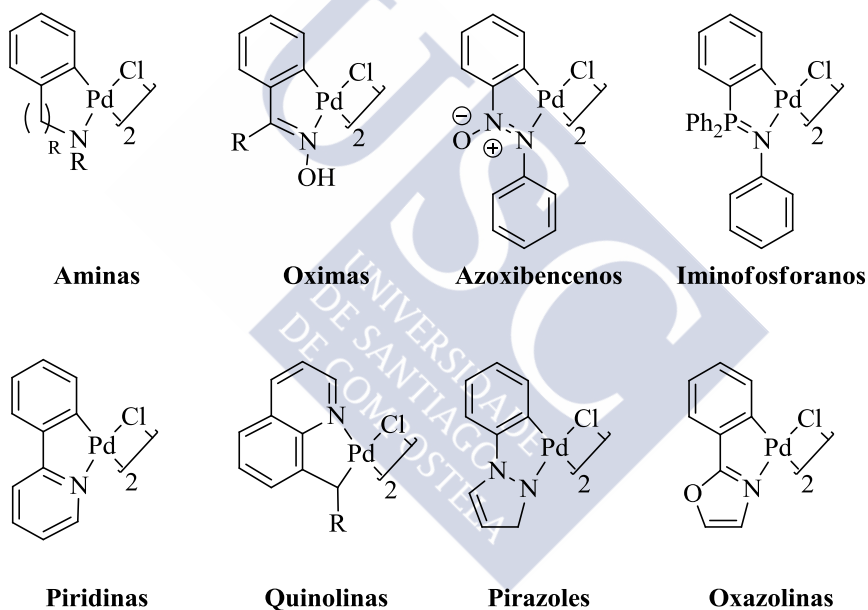


Figura 1.7. Ejemplos de compuestos ciclopaladados [C,N] descritos en la bibliografía, indicando los ligandos de los que derivan.

Aunque hasta la fecha se ha descrito una amplia bibliografía con gran variedad de compuestos ciclometalados, los sistemas más estudiados con diferencia –tal y como hemos visto– son los que presentan ligandos con átomos

⁵² J. Dupont, C. S. Consorti, J. Spencer; *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)*, **2005**, 105, 2527.

N-donadores –aminas, oximas,^[53] azobencenos,^[54] azoxibencenos,^[55] iminofosforanos,^[56] piridinas,^[57] quinolinas,^[58] pirazoles^[59] y oxazolinan^[60]–.

1.1.3 Síntesis de complejos ciclopaladados^[61]

Los paladadiciclos pueden ser preparados principalmente por cuatro métodos: por *activación directa de un enlace C–H*, *adición oxidante*, *transmetalación* y *adición nucleófila a un enlace insaturado*.

1.1.3.1 Síntesis directa

Aspectos mecanísticos

El método más simple para la formación de paladadiciclos es la activación C–H mediada por un heteroátomo.^[62]

El mecanismo de ciclometalación de la *N,N*-dimetilbencilamina promovido por paladio fue investigado por Ryabov y sus colaboradores en la década de 1980. Éstos propusieron un mecanismo de sustitución electrófila que opera vía un estado de transición de Wheland –también llamado catión arenio–.^[63,64] Este catión arenio experimenta, a través de un estado de transición de seis miembros (**Figura 1.8a**), una desprotonación intramolecular asistida por un ligando acetato. Estudios posteriores sobre la ciclopaladación de iminas, llegaron a conclusiones similares aunque, apuntan a un estado de transición de cuatro átomos (**Figura 1.8b**).^[65]

⁵³ S. Iyer, A. Jayanthi; *Tetrahedron Lett.*, **2001**, 42, 7877.

⁵⁴ M. Ghedini, I. Aiello, A. Crispini, A. Golemme, M. La Deda, D. Pucci; *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, 250, 1373.

⁵⁵ A. L. Balch, D. Petridis; *Inorg. Chem.*, **1969**, 8, 2247.

⁵⁶ D. Aguilar, R. Navarro, T. Soler, E. P. Urriolabeitia; *Dalton Trans.*, **2010**, 39, 10422.

⁵⁷ G. Minghetti, M. A. Cinellu, G. Chelucci, S. Gladiali, F. Demartin, M. Manassero; *J. Organomet. Chem.*, **1986**, 307, 107.

⁵⁸ J. Spencer, M. Pfeffer; *Tetrahedron: Asymmetry*, **1995**, 6, 419.

⁵⁹ P. K. Basu, A. González, C. López, M. Font-Bardia, T. Calvet; *J. Organomet. Chem.*, **2009**, 694, 3633.

⁶⁰ V. A. Stepanova, J. E. Kukowski, I. P. Smoliakova; *Inorg. Chem. Commun.*, **2010**, 13, 653.

⁶¹ M. Albrecht; *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)*, **2010**, 110, 576.

⁶² J. Dupont, C. S. Consorti, J. Spencer; *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)*, **2005**, 105, 2527.

⁶³ A. D. Ryabov, I. K. Sakodinskaya, A. K. Yatsimirsky; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1985**, 2629.

⁶⁴ A. D. Ryabov; *Chem. Rev.*, **1990**, 90, 403.

⁶⁵ M. Gomez, J. Granell, M. Martinez; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 37.

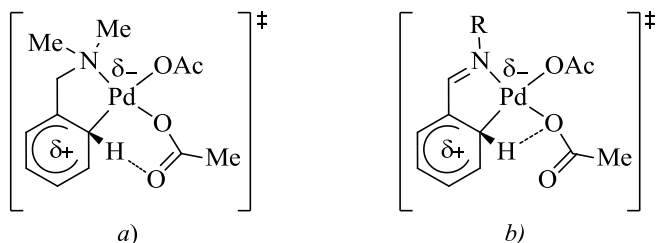


Figura 1.8. a) Catión arenio propuesto por Ryabov en la década de 1980 para la reacción de *orto*-paladación de la *N,N*-dimetilbencilamina con acetato de paladio(II). b) Estado de transición de cuatro miembros propuesto por estudios posteriores.

Estudios más recientes a cerca del mecanismo de la *orto*-paladación de *N,N*-dimetilbencilaminas llevados a cabo por Davies y Macgregor,^[66] predicen a través de cálculos DFT interacciones agósticas en la etapa del proceso de activación del enlace. Así el intermedio propuesto en este caso, consiste en un complejo agóstico de seis miembros como el que se presenta en la **Figura 1.9** el cual muestra una interacción metal-hidrógeno y una estabilización débil metal-carbono. Aunque la interacción agóstica es débil, es suficiente como para promover la polarización y elongación del enlace C-H, facilitando así la formación del enlace de hidrógeno intramolecular con el ligando acetato, asistiendo la desprotonación.^[67] El carácter dual que presenta el acetato de paladio(II) en este mecanismo, ha dado nombre a este proceso como mecanismo CMD “*concerted metallation deprotonation*”.

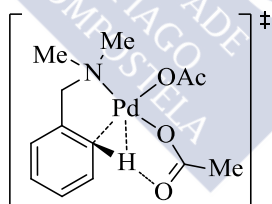


Figura 1.9. Complejo agóstico propuesto computacionalmente por Davies y Macgregor.

Aunque no ha sido posible hasta la fecha aislar un compuesto de Wheland con paladio, el mecanismo propuesto por Ryabov ha sido aceptado históricamente para las reacciones de ciclopaladación por activación directa de un enlace C-H.

⁶⁶ D. L. Davies, S. M. A. Donald, S. A. Macgregor; *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 13754.

⁶⁷ Y. Boutadla, D. L. Davies, S. A. Macgregor, A. I. Poblador-Bahamonde; *Dalton Trans.*, **2009**, 5820.

Factores estructurales del ligando

Es de destacar que desde la aparición de los compuestos ciclometalados a mediados de los años sesenta,^[68] la comunidad científica ha invertido un gran esfuerzo en intentar comprender tanto los aspectos fundamentales de la reacción de ciclopaladación como los factores más complejos que condicionan su éxito. De estos factores, es la estructura del ligando la que juega un papel fundamental en el transcurso de estas reacciones.

En primer lugar, *la naturaleza del heteroátomo* del ligando orgánico juega un papel crucial en la reacción de ciclometalación. El cambio del átomo donador, en una serie de compuestos estructuralmente análogos, pone de manifiesto la gran influencia que ejerce éste en el proceso de ciclometalación. Así por ejemplo, se han descrito casos en donde la inhibición de una reacción de ciclometalación por parte de un ligando *S*-donador –frente a su análogo *N*-donador– se atribuye a la formación de un complejo de coordinación muy estable entre el átomo de azufre y el paladio. Por otro lado, la presencia de más de un átomo donador en el sustrato orgánico puede favorecer la accesibilidad del centro metálico al enlace C–H que va a ser activado. Cabe decir también, que la basicidad del heteroátomo así como el impedimento estérico que puedan generar sus sustituyentes también puede favorecer o dificultar la activación del enlace C–H. Así, el metal tiende a unirse –por norma general– al heteroátomo más básico y al más impedido estéricamente.

Otro factor importante es *la naturaleza del carbono metalado*. La mayoría de los compuestos ciclometalados implican la metalación de un átomo de carbono perteneciente a un anillo aromático que presenta hibridación sp^2 ,^[69,70] aunque, en la bibliografía también se han descrito reacciones de ciclopaladación de carbonos con hibridación sp^3 . De todos modos, se sabe que la facilidad de la metalación de carbonos saturados decrece según la secuencia primario^[71] > secundario^[72] > terciario^[73].

⁶⁸ A. C. Cope, R. W. Siekman; *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, 87, 3272.

⁶⁹ J. M. Vila, G. Alberdi, M. T. Pereira, M. Mariño, A. Fernández, M. López-Torres, R. Ares; *Polyhedron*, **2003**, 22, 241.

⁷⁰ J. Vicente, I. Saura-Llamas, M. G. Palin, P. G. Jones, M. C. Ramirez de Arellano; *Organometallics*, **1997**, 16, 826.

⁷¹ R. Y. Mawo, I. P. Smoliakova; *Polyhedron*, **2009**, 28, 77.

⁷² R. J. Errington, W. S. McDonald, B. L. Shaw; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1982**, 1829.

⁷³ G. R. Newkome, W. E. Puckett, G. E. Kiefer, V. K. Gupta, F. R. Fronczek, D. C. Pantaleo, G. L. McClure, J. B. Simpson, W. A. Deutsch; *Inorg. Chem.*, **1985**, 24, 811.

Por lo general, la reacción de ciclopaladación también se rige por *el tamaño del metalaciclo*. Así, se ha observado la notoria tendencia que tienen los compuestos ciclometalados a formar anillos de cinco miembros.^[74] Los anillos de cuatro, seis y siete miembros, por metalación del carbono en posición *orto* en el anillo fenilo son muy poco frecuentes, aunque cabe mencionar que también se han descrito algunos ejemplos en la bibliografía.^[75-77]

Otro punto a destacar es la influencia que tienen sobre esta reacción los *efectos electrónicos de los sustituyentes del ligando orgánico*. Cuando se sintetizan compuestos ciclometalados donde el carbono metalado está en un anillo fenílico, los sustituyentes del anillo pueden condicionar el resultado de la reacción. Así, los sustituyentes donadores de carga (OMe, Me) favorecen la *orto*-metalación mientras que, los aceptores (NO₂, Cl, Ac) desfavorecen el proceso.^[78] Sin embargo, el efecto de los sustituyentes no prevalece sobre el efecto *endo*. Este efecto hace referencia a la tendencia de los complejos ciclometalados a formar un ciclo en el que está incluido el grupo C=N. Por tanto, en ligandos donde se puedan dar dos ciclos diferentes, *endo* o *exo*, por norma general, se ve favorecida la formación del regioisómero *endo* incluso cuando la metalación deba producirse en el anillo con el sustituyente aceptor de carga.^[79]

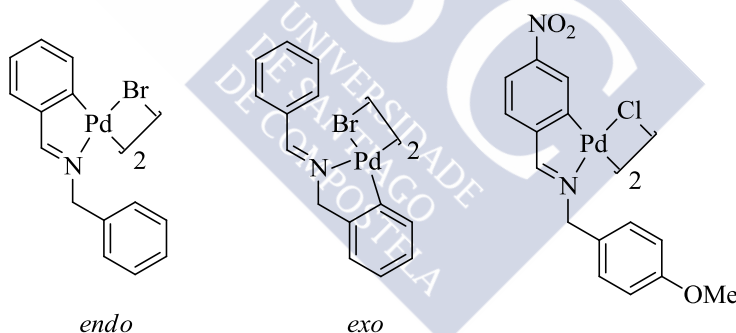


Figura 1.10. Estructuras *endo* y *exo*; y paladaciclo con anillo con sustituyente aceptor de carga.

⁷⁴ M. Albrecht; *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)*, **2010**, 110, 576.

⁷⁵ V. Gupta, V. Karthik, G. Anantharaman; *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 758.

⁷⁶ M.-J. Oliva-Madrid, J.-A. García-López, I. Saura-Llamas, D. Bautista, J. Vicente; *Organometallics*, **2014**, 33, 6420.

⁷⁷ R. Frutos-Pedreno, P. González-Herrero, J. Vicente, P. G. Jones; *Organometallics*, **2012**, 31, 3361.

⁷⁸ J. Vicente, I. Saura-Llamas, J. Cuadrado, M. C. Ramírez de Arellano; *Organometallics*, **2003**, 22, 5513.

⁷⁹ J. Albert, M. Gómez, J. Granell, J. Sales, X. Solans; *Organometallics*, **1990**, 9, 1405.

Condiciones experimentales

Además de los factores estructurales del ligando comentados anteriormente, la selección de las mejores condiciones experimentales –elección del *agente paladante*, *presencia de una base*, *disolvente*, *temperatura* y *tiempo* de la reacción– también son determinantes en la reacción de ciclopaladación.

Las *sales metálicas* empleadas en esta clase de síntesis suelen ser $M_2[PdCl_4]$ $M = Li, Na$ o K ; $Pd(OAc)_2$, $PdCl_2$ o complejos de paladio.^[80] No existe un agente metalante idóneo. Según el caso, el agente metalante puede incluso condicionar el producto final.^[81]

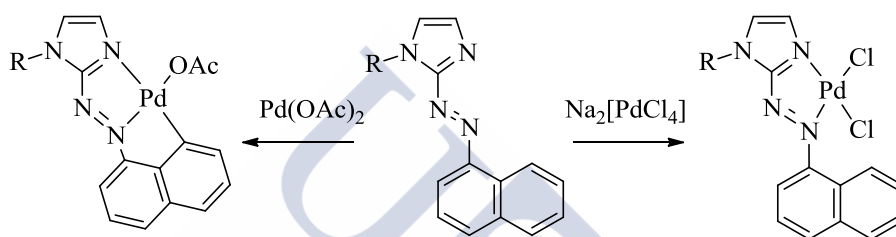


Figura 1.11. Efecto del agente metalante sobre el producto.

En algunos casos, las reacciones de ciclometalación no se producen sin *la presencia de una base*. Debe tenerse en cuenta que cuando el átomo de hidrógeno liberado en la metalación se combina, el producto en algunos casos es cloruro de hidrógeno. Es entonces cuando el empleo de una base tal como $NaAcO$, K_2CO_3 o aminas terciarias como NEt_3 y NBu_3 , se hace intrínsecamente necesaria para neutralizar esta acidez.^[82] En algunos casos, la presencia de la base incluso es necesaria para la formación del compuesto ciclometalado frente al compuesto de coordinación.

Se han utilizado diferentes *disolventes* como metanol,^[83,84] etanol,^[85] acetona,^[86] dioxano,^[87] cloroformo,^[88] ácido acético^[88] o mezclas binarias

⁸⁰ P. Paul, P. Sengupta, S. Bhattacharya; *J. Organomet. Chem.*, **2013**, 724, 281.

⁸¹ J. Dinda, D. Das, P. K. Santra, C. Sinha, L. R. Falvello; *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 629, 28.

⁸² V. V. Dunina, O. A. Zalevskaya, V. M. Potapov; *Usp. Khim.*, **1988**, 57, 434.

⁸³ D. Ning, Y. Cao, Y. Zhang, L. Xia, G. Zhao; *Inorg. Chem. Commun.*, **2015**, 58, 57.

⁸⁴ M. Mariño, J. Martínez, M. Caamaño, M. T. Pereira, J. M. Ortigueira, E. Gayoso, A. Fernández, J. M. Vila; *Organometallics*, **2012**, 31, 890.

⁸⁵ D. N. Neogi, P. Das, A. N. Biswas, P. Bandyopadhyay; *Polyhedron*, **2006**, 25, 2149.

⁸⁶ J. Albert, S. García, J. Granell, A. Llorca, M. V. Lovelle, V. Moreno, A. Presa, L. Rodríguez, J. Quirante, C. Calvis, R. Messegue, J. Badia, L. Baldoma; *J. Organomet. Chem.*, **2013**, 724, 289.

⁸⁷ A. D. Ryabov; *Synthesis*, **1985**, 233.

alcohol-agua,^[89] entre otros para la formación de complejos ciclopaladados. Pero según la bibliografía, el disolvente más adecuado es el metanol, porque además de aumentar la solubilidad de ciertos agentes paladantes, el uso de este disolvente prótico y muy polar favorece la formación de posiciones de coordinación vacantes en la esfera de coordinación del paladio.

En la bibliografía, pueden encontrarse condiciones muy variadas para las reacciones de ciclopaladación. Así, *la temperatura y el tiempo* de reacción varían normalmente entre un amplio abanico de posibilidades. Se ha confirmado que la formación de complejos ciclopaladados requiere de largos tiempos de reacción, normalmente desde las 8 horas hasta varios días. Un tiempo de reacción demasiado corto puede suponer la no formación del compuesto ciclometalado deseado mientras que, un tiempo de reacción excesivamente largo puede favorecer la formación de productos indeseados como el paladio cerovalente. Lo mismo ocurre con la temperatura. La alta estabilidad térmica característica de los complejos ciclometalados permite trabajar, si es necesario, a temperaturas elevadas por encima de los 100 °C. No obstante, la mayor parte de las ciclopaladaciones, se realizan a temperaturas moderadas de entre 50-70 °C o incluso a temperatura ambiente.

1.1.3.2 Adición Oxidante

La adición oxidante es una alternativa sintética útil para la formación de paladaciclos, especialmente para los casos en los que la síntesis directa resulte infructuosa. Sin embargo, este tipo de síntesis se ve limitada por la accesibilidad del compuesto de partida (los ligandos deben tener un grupo migratorio como un haluro,^[90] sulfonato o tosilato^[91] sobre el carbono que se pretende metalar), cuya síntesis requiere habitualmente de varias etapas.

Los agentes paladantes más utilizados para llevar a cabo este método de síntesis son $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$,^[92] y $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (dba = *trans,trans*-dibencilidenacetona),^[93]

⁸⁸ A. D. Ryabov, V. A. Polyakov, I. K. Taleborovskaya, V. A. Katkova, A. K. Yatsimirskii, I. V. Berezin; *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, **1988**, 175.

⁸⁹ J. M. Vila, M. T. Pereira, J. M. Ortigueira, M. Graña, D. Lata, A. Suárez, J. J. Fernández, A. Fernández, M. López-Torres, H. Adams; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 4193.

⁹⁰ J. K. Stille, K. S. Y. Lau; *Acc. Chem. Res.*, **1977**, 10, 434.

⁹¹ A. H. Roy, J. F. Hartwig; *Organometallics*, **2004**, 23, 194.

⁹² D. R. Coulson; *Inorg. Synth.*, **1990**, 28, 107.

⁹³ G. Rodríguez, M. Albrecht, J. Schoenmaker, A. Ford, M. Lutz, A. L. Spek, G. van Koten; *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 5127.

todos ellos complejos de Pd(0) ya que la adición oxidante implica el paso de Pd(0) a Pd(II).

El estudio del mecanismo de la reacción de adición oxidante constituye la primera etapa de muchos ciclos catalíticos de formación de enlaces C–C, tales como en reacciones de Heck, Suzuki o Stille.^[94]

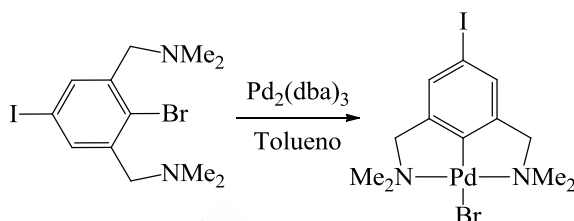


Figura 1.12. Método de preparación de complejos por reacción de adición oxidante.^[95]

1.1.3.3 Transmetalación

La reacción de transmetalación es otro método útil para promover la creación de nuevos enlaces metal–carbono.^[96] Esta metodología supone el intercambio de un ligando –arilo, alquilo o acilo– de un metal M (que suele ser alcalino,^[97] otro elemento no metálico como B^[98] o Si,^[99] metales no transicionales como el Sn^[100] y en ocasiones un metal de transición como Au^[101] entre otros) a otro metal de diferente naturaleza –M'– al mismo tiempo que este último transfiere un ligando X –normalmente halógeno– a M. Unos buenos sustratos para la reacción de transmetalación son los halurocomplejos $\text{M}_2[\text{PdX}_4]$ y $[\text{PdL}_2\text{X}_2]$ (M = Li, Na, K; X = Cl, Br, I; L = NCMe, NCPh, py, SMe₂; L₂ = cod –1,5-ciclooctadieno–).

⁹⁴ E. P. Urriolabeitia, «Oxidative Addition and Transmetalation» (chap. 3). In *Palladacycles: Synthesis, Characterization and Applications*, J. Dupont and M. Pfeffer (Eds.), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Mörlenbach (Germany), **2008**.

⁹⁵ G. Rodríguez, M. Albrecht, J. Schoenmaker, A. Ford, M. Lutz, A. L. Spek, G. van Koten; *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 5127.

⁹⁶ K. Osakada, T. Yamamoto; *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, 198, 379.

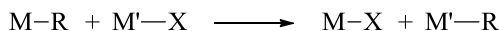
⁹⁷ J.-M. Valk, F. Maassarani, P. van der Sluis, A. L. Spek, J. Boersma, G. van Koten; *Organometallics*, **1994**, 13, 2320.

⁹⁸ S. Uemura, K. Ohe, N. Sugita; *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **1985**, 63, 156.

⁹⁹ P. Steenwinkel, R. A. Gossage, G. Van Koten; *Chem. Eur. J.*, **1998**, 4, 759.

¹⁰⁰ M. Benaglia, S. Toyota, C. R. Woods, J. S. Siegel; *Tetrahedron Lett.*, **1997**, 38, 4737.

¹⁰¹ M. Contel, M. Stol, M. A. Casado, G. P. M. Van Klink, D. D. Ellis, A. L. Spek, G. Van Koten; *Organometallics*, **2002**, 21, 4556.



M = metal alcalino (Li, Na o K); elementos no metálico (B, Si); metal no transicional (Sn) o metal de transición (Au)

M' = metal de transición (Pd)

R = arilo, alquilo o acilo

X = haluro

Figura 1.13. Método general de preparación de complejos por reacción de transmetalación.

1.1.3.4 Adición nucleófila a un enlace insaturado^[102]

Si bien los métodos anteriores precisan de un ligando precursor con el mismo esqueleto molecular que el ligando quelatado del producto ciclopaladado final, existen otros métodos de síntesis de paladaciclos donde el ligando se genera *in situ* durante la formación del metalaciclo. Esta estrategia consiste en la adición nucleófila a un alqueno (o alquino) que contiene un átomo donador, previa coordinación del centro de paladio(II) al heteroátomo y al sustrato orgánico insaturado. El complejo formado experimenta un ataque nucleófilo regioselectivo sobre uno de los carbonos insaturados, dando lugar al paladaciclo. Por lo general, estas reacciones se nombran según la naturaleza del nucleófilo.

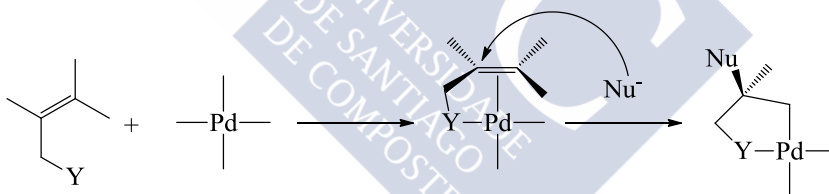


Figura 1.14. Método de preparación de complejos por reacción de adición nucleófila.

1.1.4 Reactividad

La reactividad de los paladaciclos ha sido ampliamente descrita en la bibliografía.^[103-105] Debido a que estos compuestos poseen varios centros reactivos,

¹⁰² M. R. Meneghetti, «Synthesis via Other Synthetic Solutions» (chap. 4). In *Palladacycles: Synthesis, Characterization and Applications*, J. Dupont and M. Pfeffer (Eds.), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Mörlenbach (Germany), **2008**.

¹⁰³ M. J. Fernández-Rodríguez, E. Martínez-Viviente, J. Vicente, P. G. Jones; *Dalton Trans.*, **2016**, 45, 820.

¹⁰⁴ J. A. García-López, M. J. Oliva-Madrid, I. Saura-Llamas, D. Bautista, J. Vicente; *Organometallics*, **2012**, 31, 6351.

¹⁰⁵ J. J. Fernández, N. Gómez-Blanco, A. Fernández, D. Vázquez-García, M. López-Torres, J. M. Vila; *Polyhedron*, **2009**, 28, 2679.

pueden reaccionar por diversas posiciones. Así, en la bibliografía se detallan por un lado estudios de reactividad de complejos ciclopaladados con ligando puente frente a bases de Lewis; o ejemplos donde a través de la reactividad del enlace σ metal-carbono o la del centro metálico se pueden preparar nuevos compuestos orgánicos u organometálicos.

Reactividad de los ligandos puente

En los compuestos ciclometalados, los ligandos tipo puente tienen un enlace generalmente más lábil que el enlace σ metal-carbono, por lo cual existe una gran tendencia a que ligandos tanto neutros como aniónicos reaccionen a través de esa posición.

Hasta la fecha son numerosos los ejemplos de compuestos ciclopaladados $[C,N]$ con dos ligandos puente entre los centros metálicos.^[106,107] Éstos son fácilmente intercambiables por otros. Así son comunes las reacciones en las que se intercambia un ligando acetato puente por un ligando halógeno puente o viceversa.^[108,109]

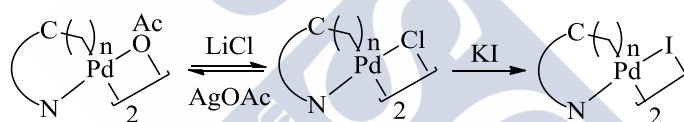


Figura 1.15. Reacciones de intercambio de ligando puente.

Tal como muestra la bibliografía, otra de las reacciones más habituales es la reacción de escisión de los complejos dinucleares ciclopaladados $[C,N]$ con ligando puente acetato o haluro producida por la presencia de una base de Lewis, donde el ligando entrante se dispone en posición *trans* al enlace Pd-N del paladaciclo. Este tipo de reacciones suele conducir a derivados más solubles, lo cual facilita la caracterización de los compuestos.^[110-112]

¹⁰⁶ H. Wang, J. Yang; *Appl. Organomet. Chem.*, **2016**, 30, 262.

¹⁰⁷ J. Albert, J. Granell, R. Qadir, J. Quirante, C. Calvis, R. Messeguer, J. Badia, L. Baldoma, M. Font-Bardia, T. Calvet; *Organometallics*, **2014**, 33, 7284.

¹⁰⁸ E. C. Constable; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1985**, 1719.

¹⁰⁹ M. Pfeffer, E. Wehman, G. Van Koten; *J. Organomet. Chem.*, **1985**, 282, 127.

¹¹⁰ J. U. Chukwu, C. Lopez, A. Gonzalez, M. Font-Bardia, M. T. Calvet, R. Messeguer, C. Calvis; *J. Organomet. Chem.*, **2014**, 766, 13.

¹¹¹ J. Albert, J. Granell, R. Qadir, J. Quirante, C. Calvis, R. Messeguer, J. Badia, L. Baldoma, M. Font-Bardia, T. Calvet; *Organometallics*, **2014**, 33, 7284.

¹¹² J. Albert, R. Bosque, M. Cadena, L. D'Andrea, J. Granell, A. González, J. Quirante, C. Calvis, R. Messeguer, J. Badia, L. Baldoma, T. Calvet, M. Font-Bardia; *Organometallics*, **2014**, 33, 2862.

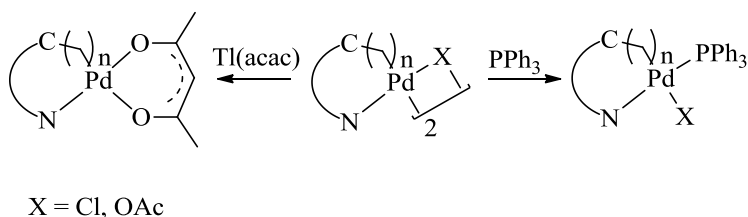


Figura 1.16. Reacción de paladaciclos con ligandos base de Lewis.

Reacciones de inserción

La fortaleza del enlace σ metal-carbono en los paladaciclos está íntimamente relacionada con la quelatación, por ello es posible realizar algunas reacciones sin que éste se rompa, obteniendo así nuevos paladaciclos^[113,114] con nuevas estructuras como la que se muestra en la **Figura 1.17**.

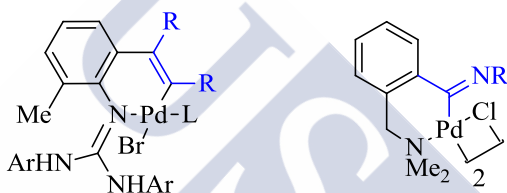


Figura 1.17. Productos de reacción de inserción sin ruptura de enlace σ metal-carbono.

Sin embargo, en la bibliografía existen algunos ejemplos en las que este enlace participa en la reacción y permite la obtención -tras la pérdida del metal- de derivados orgánicos.

Así, la inserción de monóxido de carbono,^[115] de hidruros,^[116] de grupos alquílicos,^[117] alquenos,^[118] alquinos,^[119] isonitrilos,^[120] alenos,^[121] halógenos^[122] y haluros de ácido;^[123] puede ser una alternativa para la preparación de nuevos

¹¹³ P. Saxena, N. Thirupathi, M. Nethaji; *Organometallics*, **2014**, 33, 3182.

¹¹⁴ M. J. Oliva-Madrid, J. A. García-López, I. Saura-Llamas, D. Bautista, J. Vicente; *Organometallics*, **2014**, 33, 19.

¹¹⁵ J. M. Thompson, R. F. Heck; *J. Org. Chem.*, **1975**, 40, 2667.

¹¹⁶ C. S. Li, D. C. Jou, C. H. Cheng; *Organometallics*, **1993**, 12, 3945.

¹¹⁷ S. Murahashi, Y. Tanba, M. Yamamura, I. Moritani; *Tetrahedron Lett.*, **1974**, 3749.

¹¹⁸ I. R. Girling, D. A. Widdowson; *Tetrahedron Lett.*, **1982**, 23, 1957.

¹¹⁹ J. Spencer, M. Pfeffer, N. Kyritsakas, J. Fischer; *Organometallics*, **1995**, 14, 2214.

¹²⁰ Y. Yamamoto, H. Yamazaki; *Inorg. Chim. Acta*, **1980**, 41, 229.

¹²¹ J. Chengebroyen, M. Linke, M. Robitzer, C. Sirlin, M. Pfeffer; *J. Organomet. Chem.*, **2003**, 687, 313.

¹²² D. R. Fahey; *J. Organomet. Chem.*, **1971**, 27, 283.

¹²³ R. A. Holton, K. J. Natalie, Jr.; *Tetrahedron Lett.*, **1981**, 22, 267.

compuestos orgánicos u organometálicos tales como los que se muestran en la **Figura 1.18**.

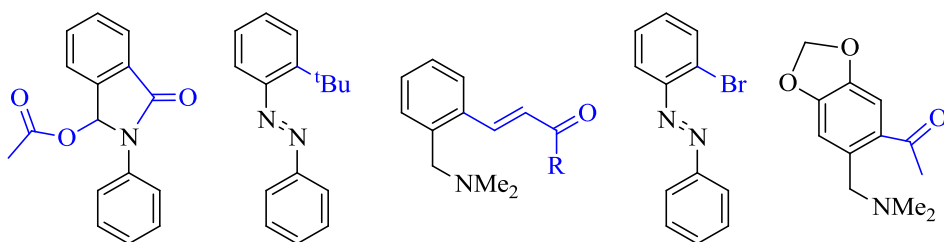


Figura 1.18. Productos de reacción de inserción de monóxido de carbono, grupos alquilo, alquenos, halógenos y haluro de ácido.

1.2 Compuestos de coordinación

Además de los citados compuestos ciclometalados, la Química de Coordinación constituye uno de los campos más importantes de la Química Inorgánica, no sólo por su amplitud y complejidad, sino también por el gran volumen de investigación que se le dedica.^[124-126]

En sus inicios, los compuestos de coordinación resultaban sustancias insólitas ya que parecían desafiar las reglas comunes de valencia. Resulta difícil establecer el origen de la Química de Coordinación con absoluta certeza. Pero, históricamente existen varios hechos que han marcado el desarrollo de la misma y que se remontan a la descripción que, en el año 1597, hizo A. Libavius sobre la formación en disolución acuosa de la especie azul que hoy se sabe que corresponde a la fórmula $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Por otro lado, el azul de Prusia, cuya fórmula aceptada es $[\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]]$, fue obtenido serendípicamente en 1704 por Diesbach. Sin embargo, no es hasta 1893 cuando tiene su origen la que se conoce actualmente como la Química Moderna de Coordinación con la publicación de la Teoría de la Coordinación de Alfred Werner; según la cual un átomo o ión metálico –al que él denominó como átomo central–, se encuentra rodeado de moléculas neutras o iones –a las que denominó ligandos– en un número determinado –índice de coordinación– y situándose según un patrón geométrico-espacial sencillo.

¹²⁴ Y.-C. Chang, Y.-C. Lee, M.-F. Chang, F.-E. Hong; *J. Organomet. Chem.*, **2016**, 808, 23.

¹²⁵ R. Takjoo, S. S. Hayatolghaibi, H. Amiri Rudbari; *Inorg. Chim. Acta*, **2016**, 447, 52.

¹²⁶ H. Valdés, R. Reyes-Martínez, J. R. Pioquinto-Mendoza, A. Ávila-Sorrosa, R. A. Toscano, S. Hernández-Ortega, D. Morales-Morales; *Inorg. Chim. Acta*, **2015**, 431, 222.

Una de las vertientes más interesantes de la Química de Coordinación es el diseño y síntesis de ligandos funcionalizados que forman complejos metálicos con propiedades específicas. Estas propiedades vienen determinadas principalmente por los átomos donadores que se coordinan al centro metálico. Así, dependiendo de la presencia de un átomo u otro, las propiedades y aplicaciones de los complejos de coordinación son diferentes. Salvo excepciones, los átomos donadores más comunes son: nitrógeno, fósforo, azufre y oxígeno. La existencia actualmente de un gran número de ligandos orgánicos e inorgánicos que contienen estos átomos, origina que la química de coordinación sea extremadamente extensa.

Con todo, y aunque se han descrito en la bibliografía gran cantidad de compuestos coordinados de distintos metales de transición, los siguientes apartados ofrecen una visión más específica de los aspectos sintéticos y mecanísticos orientados al paladio como átomo metálico y a las tiosemicarbazidas como ligandos; ya que ambos, son objeto de estudio en la presente memoria.

1.2.1 Tipos de compuestos de coordinación

1.2.1.1 Tipos de ligando

Existe una gran variedad de compuestos de coordinación de Pd(II) con diferentes ligandos que poseen distintos átomos donadores. Es posible que un mismo ligando permita distintas posibilidades de coordinación, de esta forma, un ligando a partir del cual se obtienen compuestos ciclometalados puede, si se emplean otras condiciones de reacción, permitir la formación de compuestos de coordinación. A veces los sustituyentes del anillo fenílico, si contienen átomos donadores, pueden favorecer la formación de compuestos de coordinación respecto a compuestos con enlace carbono-metal.^[127]

Los ligandos *N,S*-donadores –tiosemicarbazonas–, son con diferencia los más utilizados para obtener este tipo de compuestos ya que, la fortaleza del enlace paladio–nitrógeno y paladio–azufre, confiere gran estabilidad a los mismos.

Las tiosemicarbazonas se obtienen mediante la condensación entre una tiosemicarbazida y el grupo carbonilo de un aldehído o cetona (**Figura 1.19**).

¹²⁷ K. Dey, R. L. De; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1975**, 37, 1530.

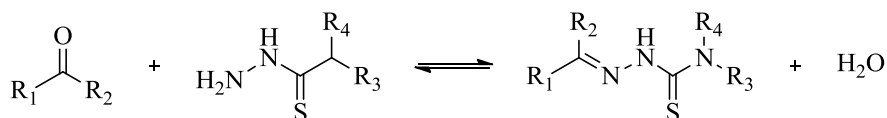


Figura 1.19. Esquema general de síntesis de ligandos tiosemicarbazona.

En disolución, este ligando presenta un equilibrio tautomérico tiol-tiona^[128] (**Figura 1.20**) dependiente del pH y en muchos casos coexisten dos isómeros conformacionales^[129] *E* y *Z* (**Figura 1.21**) debido a la libertad de giro del enlace hidrazínico.

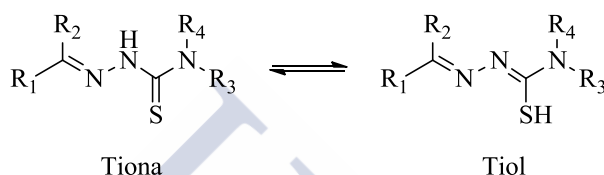


Figura 1.20. Equilibrio tautomérico en las tiosemicarbazonas.

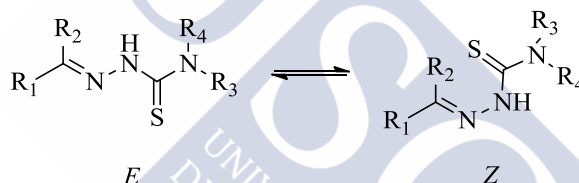


Figura 1.21. Equilibrio entre isómeros configuracionales.

Estos ligandos muestran una enorme versatilidad a la hora de coordinarse al átomo metálico debido a la presencia de varios átomos potencialmente donadores en la cadena de la tiosemicarbazona, que les permiten actuar como ligandos [C,N,S], [N,S] o [S].

1.2.1.2 Naturaleza del átomo metálico

En la actualidad se conocen compuestos de coordinación con una gran variedad de metales distintos que abarcan desde los metales transicionales a los no transicionales. Un sistema muy estudiado es aquel en el que el átomo metálico se corresponde con el paladio. El paladio puede formar compuestos en los que se encuentra en distintos estados de oxidación; así se conocen compuestos de paladio en los que el metal se halla en los estados de oxidación

¹²⁸ H. Beraldo, A. M. Barreto, R. P. Vieira, A. P. Rebolledo, N. L. Speziali, C. B. Pinheiro, G. Chapuis; *J. Mol. Struct.*, **2003**, 645, 213.

¹²⁹ J. S. Casas, M. S. García-Tasende, J. Sordo; *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, 209, 197.

0,^[130] I,^[131] II,^[132] III,^[133] y IV,^[134] siendo más comunes los de Pd(0) y Pd (II). Los correspondientes complejos son, salvo raras excepciones, diamagnéticos y de geometría plano-cuadrada.

1.2.2 Síntesis de compuestos de coordinación

La síntesis de los complejos de coordinación, en muchos casos se lleva a cabo con los mismos métodos que se utilizan para la síntesis de compuestos ciclometalados. Por este motivo a veces se obtienen accidentalmente compuestos de coordinación al tratar de sintetizar compuestos ciclometalados.

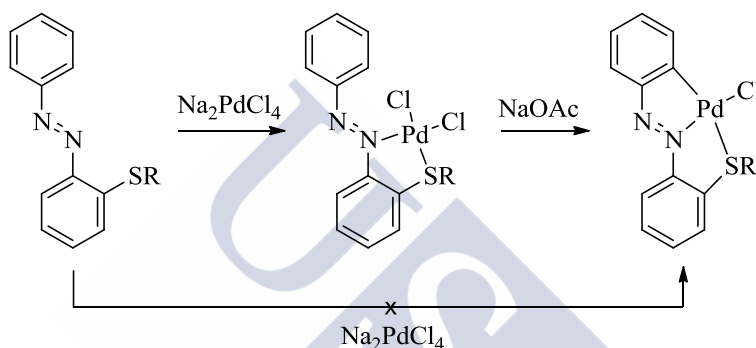


Figura 1.22. Condiciones de reacción.

Los complejos más frecuentes son del tipo MX_2L_2 (X= anión monodentado, L= ligando neutro), que pueden existir como isómeros *cis* y *trans*, aunque también son posibles los tipos ML_4^{2+} , ML_3X^+ , MLX_3^- y MX_4^{2-} .

1.3 Aplicaciones

Entre los distintos campos de aplicación en los que se encuentran los paladaciclos, existe un elevado número de publicaciones en la bibliografía dedicado a la funcionalización del enlace σ Pd–C, tanto en reacciones estequiométricas como en reacciones de carbonilación e inserción de distintos sustratos orgánicos o haluros. También tienen cabida en reacciones de Diels-Alder^[135] y en formación de enlaces

¹³⁰ F. Cecconi, C. A. Ghilardi, S. Midollini, S. Moneti, A. Orlandini, G. Scapacci; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1989**, 211.

¹³¹ S. Kannan, A. J. James, P. R. Sharp; *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 215.

¹³² V. K. Jain, L. Jain; *Coord. Chem. Rev.*, **2010**, 254, 2848.

¹³³ L. M. Mirica, J. R. Khusnutdinova; *Coord. Chem. Rev.*, **2013**, 257, 299.

¹³⁴ H. Zhang, A. Lei; *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 8745.

¹³⁵ P.-H. Leung, S.-K. Loh, J. J. Vittal, A. J. P. White, D. J. Williams; *Chem. Commun. (Cambridge)*, **1997**, 1987.

carbono-carbono. Sin embargo, entre los ámbitos de aplicación anteriormente citados, la química de los paladaciclos ha experimentado un crecimiento vertiginoso en reacciones de acoplamiento carbono-carbono, siendo en la actualidad una de las áreas de investigación más activas. Los compuestos de paladio catalizan una gran variedad de reacciones de acoplamiento C-C (Suzuki,^[136,137] Heck,^[138,139] Negishi,^[140,141] Stille,^[142,143] Sonogashira^[144,145]...) en las que se unen diferentes tipos de sustratos o en reacciones de acoplamiento C-heteroátomo (aminación de Buchwald-Hartwig^[146]).

Por otro lado, los complejos ciclopaladados también han encontrado aplicabilidad como cristales líquidos,^[147,148] lo que ha permitido explorar nuevas propiedades de los mismos. Así mismo, se han estudiado ampliamente las propiedades luminiscentes de los compuestos de paladio con configuración d^8 y geometría plano-cuadrada con ligandos como porfirinas,^[149] ftalonitrilos^[150] y diiminas.^[151]

Por otra parte, desde un punto de vista biológico, algunos compuestos ciclopaladados presentan potencial interés como agentes de acción antitumoral. Desde el descubrimiento de la acción antitumoral del compuesto conocido como *cis-platino*^[152] se ha abierto la búsqueda de nuevos compuestos con este tipo de estructuras plano-cuadradas, tratando de encontrar fármacos con una actividad antitumoral similar y que llegaran a minimizar los efectos adversos de dicho fármaco.

¹³⁶ N. Miyaura, K. Yamada, A. Suzuki; *Tetrahedron Lett.*, **1979**, 3437.

¹³⁷ A. Marchenko, G. Koidan, A. N. Hurieva, Y. Vlasenko, A. Kostyuk, A. Biffis; *Organometallics*, **2016**, 35, 762.

¹³⁸ T. Mizoroki, K. Mori, A. Ozaki; *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **1971**, 44, 581.

¹³⁹ R. Mamidala, V. Mukundam, K. Dhanunjayarao, K. Venkatasubbaiah; *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 5805.

¹⁴⁰ E. Negishi, A. O. King, N. Okukado; *J. Org. Chem.*, **1977**, 42, 1821.

¹⁴¹ Y. Yang, N. J. Oldenhius, S. L. Buchwald; *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2013**, 52, 615.

¹⁴² D. Milstein, J. K. Stille; *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101, 4992.

¹⁴³ G. Ma, Y. Leng, Y. Wu, Y. Wu; *Tetrahedron*, **2013**, 69, 902.

¹⁴⁴ K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara; *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 4467.

¹⁴⁵ D. S. Rosa, F. Antelo, T. J. López, N. F. de Moura, G. R. Rosa; *Quím. Nova*, **2015**, 38, 605.

¹⁴⁶ J. F. Hartwig; *Pure Appl. Chem.*, **1999**, 71, 1417.

¹⁴⁷ Y. Wang, Y. Liu, J. Luo, H. Qi, X. Li, M. Nin, M. Liu, D. Shi, W. Zhu, Y. Cao; *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 5046.

¹⁴⁸ A. S. Mocanu, M. Ilis, F. Dumitrascu, M. Ilie, V. Circu; *Inorg. Chim. Acta*, **2010**, 363, 729.

¹⁴⁹ P. J. Spellane, M. Gouterman, A. Antipas, S. Kim, Y. C. Liu; *Inorg. Chem.*, **1980**, 19, 386.

¹⁵⁰ D. S. Lawrence, D. G. Whitten; *Photochem. Photobiol.*, **1996**, 64, 923.

¹⁵¹ M. Hissler, J. E. McGarrah, W. B. Connick, D. K. Geiger, S. D. Cummings, R. Eisenberg; *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, 208, 115.

¹⁵² B. Rosenberg, L. VanCamp, J. E. Trosko, V. H. Mansour; *Nature*, **1969**, 222, 385.

CAPÍTULO 2

Antecedentes, Objetivos y Plan de Trabajo





Capítulo 2 Antecedentes, Objetivos y Plan de Trabajo

Tal y como se ha visto en la introducción de este trabajo, en el cual se ofrece una panorámica sobre los aspectos fundamentales a nivel sintético, mecanístico y de aplicabilidad de los compuestos ciclometalados, el volumen de trabajo publicado sobre la química de los paladaciclos es muy extenso lo que refleja de alguna manera, y pone de manifiesto, la importancia que los mismos poseen actualmente dentro de la Química Organometálica.

Así, en este contexto, el grupo de investigación de Química Macrocíclica y Organometálica de la Facultad de Química de la Universidad de Santiago de Compostela (USC) ha centrado sus esfuerzos en una línea de investigación dedicada a la síntesis, caracterización y estudio de la reactividad y propiedades de dichos compuestos.

En el grupo de investigación, existen antecedentes que describen la formación de complejos ciclometalados de paladio con distintos tipos de ligandos, como por ejemplo bases de Schiff^[153,154] diferentemente sustituidas o en una etapa más reciente los ligandos semicarbazona,^[155] tiosemicarbazona^[156,157] o iminofosforanos. Se ha estudiado también la formación de compuestos ciclometalados con otros metales transicionales como platino,^[158] manganeso^[159] así como compuestos heterodinucleares con paladio y hierro derivados del ferroceno.^[160]

¹⁵³ J. M. Vila, M. T. Pereira, E. Gayoso, M. Gayoso; *Transition Met. Chem. (Weinheim, Ger.)*, **1986**, *11*, 342.

¹⁵⁴ L. Naya, D. Vázquez-García, A. Fernández, M. López-Torres, V. Ojea, I. Marcos, J. M. Vila, J. J. Fernández; *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2016**, *2016*, 422.

¹⁵⁵ J. M. Vila, T. Pereira, J. M. Ortigueira, M. López Torres, A. Castiñeiras, D. Lata, J. J. Fernández, A. Fernández; *J. Organomet. Chem.*, **1998**, *556*, 21.

¹⁵⁶ J. Martínez, M. T. Pereira, J. M. Ortigueira, B. Bermúdez, J. M. Antelo, A. Fernández, J. M. Vila; *Polyhedron*, **2012**, *31*, 217.

¹⁵⁷ D. Vázquez-García, A. Fernández, J. J. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, J. M. Ortigueira, J. M. Vila, H. Adams; *J. Organomet. Chem.*, **2000**, *595*, 199.

¹⁵⁸ D. Vázquez-García, A. Fernández, J. J. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, J. M. Ortigueira, J. M. Vila, H. Adams; *J. Organomet. Chem.*, **2000**, *595*, 199.

¹⁵⁹ A. Suárez, J. M. Vila, M. T. Pereira, E. Gayoso, M. Gayoso; *J. Organomet. Chem.*, **1987**, *335*, 359.

¹⁶⁰ J. Martínez, M. Mariño, M. Caamaño, T. Pereira, J. M. Ortigueira, E. Gayoso, M. López-Torres, J. M. Vila; *J. Organomet. Chem.*, **2013**, *740*, 92.

El estudio de estos compuestos ha servido para encontrar nuevas estructuras –compuestos de coordinación, especies trinucleares, tetranucleares...– o incluso para lograr la activación intramolecular de enlaces σ (C_{sp}^3-H).^[161]

La reactividad de estos compuestos se ha estudiado frente a ligando neutros como fosfinas y bases nitrogenadas obteniéndose compuestos con capacidad para actuar como metaloligandos.^[162]

Por otro lado, ante la amplísima bibliografía presente en la materia sobre la formación directa y eficaz de nuevos enlaces C–C asistida por complejos de metales de transición, se ha comprobado la actividad catalítica de estos compuestos en la reacción de Suzuki-Miyaura^[163,164] y Mizoroki-Heck.^[164]

Es de destacar también que, fuera de nuestro contexto, la investigación de estos compuestos actualmente sigue diferentes vías. Por una parte M. J. Oliva *et al.*^[165] están destinando esfuerzos a estudiar reacciones estequiométricas con paladio; Y. Xing *et al.*^[166] aplican a su investigación, la química computacional; P. Espinet^[167] persigue la búsqueda de paladaciclos que incumplan las pautas marcadas por Cope y Friendrich –anillos de más de cinco miembros, átomos de carbono no aromáticos y átomos donadores diferentes–. Además, desde el punto de vista de las aplicaciones biológicas destacan los trabajos publicados por A. M. Nassar;^[168] así como algunas aportaciones de J. Singh^[169] a la formación de estructuras quirales o de compuestos capaces de inducir la formación de nanopartículas catalíticamente activas.

En este marco actual de la investigación sobre paladaciclos se contextualiza el presente trabajo cuyos objetivos se describen a continuación.

¹⁶¹ L. Adrio, J. M. Antelo, J. J. Fernández, K. K. Hii, M. T. Pereira, J. M. Vila; *J. Organomet. Chem.*, **2009**, 694, 747.

¹⁶² J. Martínez, M. T. Pereira, I. Buceta, G. Alberdi, A. Amoedo, J. J. Fernández, M. López-Torres, J. M. Vila; *Organometallics*, **2003**, 22, 5581.

¹⁶³ B. Bermúdez, Tesis Doctoral, Universidad de Santiago de Compostela, **2014**.

¹⁶⁴ P. J. Frieiro, Tesis Doctoral, Universidad de Santiago de Compostela, **2015**.

¹⁶⁵ M.-J. Oliva-Madrid, J.-A. García-López, I. Saura-Llamas, D. Bautista, J. Vicente; *Organometallics*, **2014**, 33, 6420.

¹⁶⁶ Y.-M. Xing, L. Zhang, D.-C. Fang; *Organometallics*, **2015**, 34, 770.

¹⁶⁷ S. Lentijo, J. A. Miguel, P. Espinet; *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 7602.

¹⁶⁸ A. M. Nassar; *Synth. React. Inorg., Met.-Org., Nano-Met. Chem.*, **2016**, 46, 1349.

¹⁶⁹ J. Singh, D. Kumar, N. Singh, A. J. Elias; *Organometallics*, **2014**, 33, 1044.

2.1 Objetivos

La investigación llevada a cabo en esta tesis parte de unos objetivos generales a partir de los cuáles se diseña un plan de trabajo. Durante esta investigación han surgido resultados inesperados lo que ha llevado a modificar -en algunos aspectos- sobre la marcha el plan de trabajo inicialmente planteado. Teniendo en cuenta estas consideraciones previas, a continuación, se describen los objetivos perseguidos y el plan de trabajo elegido para llevarlos a cabo.

El principal objetivo de este trabajo es sintetizar y caracterizar nuevas especies químicas con paladio ciclometalado, así como estudiar propiedades que den pie a una futura aplicación de los mismos. En cuanto a la síntesis se pretende buscar los métodos más adecuados para, en la medida de lo posible, encontrar reacciones sencillas y reproducibles. En aquellos casos en los que los métodos de caracterización comunes hasta la fecha no aporten información estructural suficiente, se abre la puerta a la innovación en estas técnicas. Para buscar una futura aplicación se estudiará la actividad de los compuestos sintetizados como catalizadores en reacciones de acoplamiento carbono-carbono.

2.2 Plan de Trabajo

1. Como hipótesis de partida se establece la posibilidad de sintetizar compuestos ciclometalados simples, derivados de ligandos bases de Schiff con estructura molecular similar a las tiosemicarbazonas, que mantengan el comportamiento dador $[C,N,S]$; y diciclometalados, bien sobre el mismo anillo o sobre anillos diferentes y con espaciador. En estos dos últimos casos se obtienen compuestos con dos metalociclos sobre el mismo ligando.

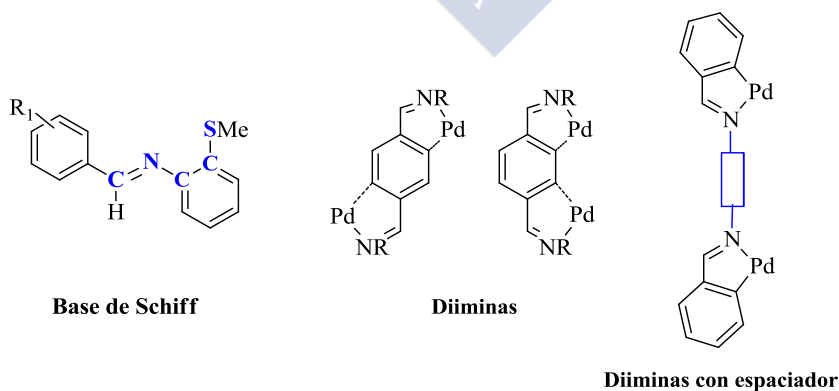


Figura 2.1. Ligandos y complejos objeto de este estudio.

Para poder obtener esta clase de compuestos, se utilizan diferentes derivados orgánicos susceptibles de producir policondensaciones, que podrían dar lugar a la formación de compuestos con varias cavidades [C,N]. Esta última ruta sintética abre la puerta a la formación de compuestos multinucleares.

2. Una segunda cuestión a estudiar son las difosfinas en su modo de coordinación puente. Es conocido que en algunos compuestos las difosfinas pueden actuar como monodentadas permaneciendo un átomo de fósforo libre capaz de coordinar a un segundo átomo metálico. Aprovechando esta característica es posible sintetizar compuestos multinucleares formados por una subunidad ciclopaladada y un segundo átomo metálico.

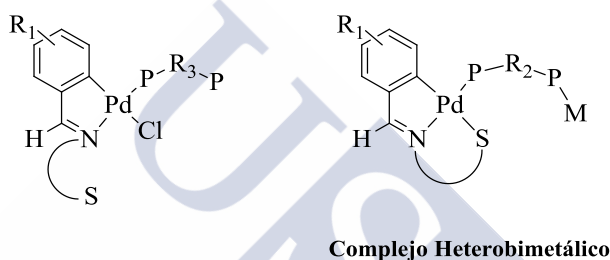


Figura 2.2. Complejos ciclopaladados con difosfinas.

3. Por último, en aras de describir una aplicación para los compuestos sintetizados en este trabajo, se lleva a cabo un estudio catalítico. Se estudia la actividad catalítica de estos compuestos en la reacción de Suzuki, ejemplo representativo de una reacción de acoplamiento carbono-carbono. Con estas pruebas se pretende estudiar el rendimiento de la reacción, analizar si es posible determinar la influencia de las características estructurales de estos catalizadores sobre dicho rendimiento y en la medida de lo posible optimizar las condiciones de reacción de cara a maximizar el rendimiento. Específicamente para este estudio catalítico se llevará a cabo la síntesis de algunos catalizadores de paladio con ligandos tiosemicarbazona cuyos resultados ya han sido registrados previamente, con el objetivo de optimizar su rendimiento en esta reacción.

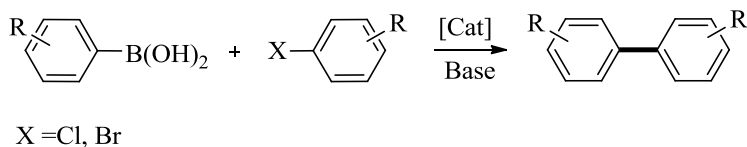


Figura 2.3. Esquema general de la reacción de acoplamiento cruzado para la formación de enlaces arilo-arilo.

CAPÍTULO 3

Materiales y Técnicas Experimentales

3.1 Reactivos y Disolventes	33
3.1.1 Reactivos Orgánicos	33
3.1.2 Reactivos Inorgánicos	34
3.1.3 Disolventes	35
3.2 Técnicas de Caracterización	36
3.2.1. Análisis Elemental	36
3.2.2 Espectroscopia Infrarroja	36
3.2.3 Espectroscopia de RMN	43
3.2.4 Difracción de Rayos X	47



Capítulo 3 Materiales y Técnicas Experimentales

3.1 Reactivos y Disolventes

3.1.1 Reactivos Orgánicos

Se utilizan directamente, sin necesidad de purificación previa.

- Aldehídos y cetonas
 - 4-metoxibenzaldehído (Aldrich 99 %)
 - 2,4-dimetoxibenzaldehído (Aldrich 99 %)
 - 2,3,4-trimetoxibenzaldehído (Aldrich 99 %)
 - Tereftaldehído (Aldrich 98 %)
 - Isoftaldehído (Aldrich 97 %)
 - 1,4-diacetilbenzeno (Aldrich 99 %)
 - 2-metoxi-4-hidroxibenzaldehído (Aldrich 98 %)
 - 2,5-dimetilbenzaldehído (Aldrich 99 %)
 - 2-tiofencarboxialdehído (Aldrich 98 %)
 - 4-bromoacetofenona (Aldrich 98 %)
- Aminas
 - 2-(difenilfosfina)etilamina (Fluka 97 %)
 - Ciclohexilamina (Aldrich 99 %)
 - Hidrocloruro de hidroxilamina (Aldrich 99 %)
 - Oxidianilina (Fluka 98 %)
- Anilinas
 - 2-(metiltio)anilina (Avocado 98 %)
- Tiosemicarbazidas
 - 4-metil-3-tiosemicarbazida (Aldrich 97 %)
 - 4-etil-3-tiosemicarbazida (Aldrich 98 %)
 - 4-fenil-3-tiosemicarbazida (Aldrich 99 %)

- Otros
1-bromotetradecano (Aldrich 97 %)
Ácido fenilborónico (Fluka 97 %)
Bromoanisol (Aldrich 99 %)

3.1.2 Reactivos Inorgánicos

Se utilizan directamente, sin necesidad de purificación previa.

- Sales metálicas
Tetracloropaladato potásico (Aldrich 98 %)
Acetato de paladio (Fluka 98 %)
Cloruro de paladio (ABCR 97 %)
Cloruro de litio (Aldrich 99 %)
Perclorato de plata (Aldrich 97 %)
- Sales inorgánicas
Acetato sódico anhidro (Panreac 99 %)
Carbonato potásico (Aldrich 99 %)
Cloruro sódico (Panreac 99,5 %)
Fosfato potásico (Aldrich 98 %)
Sulfato sódico anhidro (Panreac)
Gel de sílice 60 de 70-230 mallas 15 ASTM (Merck): para las columnas cromatográficas.
Hexafluorofosfato amónico (Aldrich 99,5 %)
- Fosfinas
Trifenilfosfina (Avocado 99 %)
Trifenilfosfina deuterada (Aldrich 99 %)
1,1'-bis(difenilfosfina)metano (Aldrich 98 %)
1,1'-bis(difenilfosfina)butano (Aldrich 98 %)
1,3-bis(difenilfosfina)propano (Aldrich 98 %)
1,1'-bis(difenilfosfina)etano (Aldrich 98 %)
1,1'-bis(difenilfosfina)eteno (Aldrich 98 %)

3.1.3 Disolventes

Fueron purificados o utilizados directamente en función de su pureza inicial y del tipo de reacción.

- Disolventes comunes

Acetona (Panreac 99,5 %)

Acetato de etilo (Aldrich)

Ácido acético glacial (Scharlau 99 %), se anhidrizó refluyéndolo con borato de trisacetilo –preparado calentando una mezcla de anhídrido acético (Panreac 98 %) y ácido bórico (Probus), dejando enfriar y filtrando en ausencia de aire– durante tres horas y destilándolo en atmósfera inerte. Posteriormente, se desoxigenó burbujeando a través de él una corriente de nitrógeno seco durante cinco minutos.

Ácido clorhídrico (T3 Química, S.C.C.L. 35 %)

Cloroformo (Scharlau), refluído sobre pentóxido de fósforo y destilado en atmósfera de nitrógeno.

Diclorometano (Scharlau), refluído sobre pentóxido de fósforo y destilado en atmósfera de nitrógeno.

N,N-dimetilformamida (Panreac 99,8 %)

Etanol absoluto (Scharlau 99,5 %)

Eter dietílico (technical grade)

n-hexano (SDS)

Metanol (Panreac)

n-decano (SDS)

Tetrahidrofurano (Panreac), refluído sobre sodio hilado y destilado en atmósfera de nitrógeno.

Tolueno (Aldrich 99,8 %), refluído sobre sodio hilado y destilado en atmósfera de nitrógeno.

- Disolventes deuterados

Cloroformo deuterado (SDS, Aldrich 99,8 %)

Acetona deuterada (Aldrich 99,8 %)

DMSO deuterado (VWR)

Diclorometano deuterado (SDS 99,5 %)

3.2 Técnicas de Caracterización

Los complejos obtenidos han sido caracterizados utilizando las técnicas de análisis elemental (AE); espectroscopia infrarroja (IR); resonancia magnética nuclear (RMN) y, cuando ha sido posible, de difracción de rayos X (RX).

3.2.1. Análisis Elemental

a) *Equipamiento*: el contenido de C, H, N y S se determina en un analizador LECO, modelo CHNS-932; FISIONS modelo EA 1108 o THERMO FINNIGAN, modelo FLASH 1112; en la Unidad de Análisis Elemental que forma parte de la red de infraestructuras de apoyo a la investigación y desarrollo tecnológico de la USC (R.I.A.I.D.T.).

b) *Notación*: contenido de C, H, N y S (expresado en %)

Las determinaciones llevadas a cabo por esta técnica, sirven por un lado como medida de la pureza del compuesto sintetizado –comparando los valores esperados con los obtenidos– y por otro, como referencia para predecir, apoyándose de otras técnicas, el tipo de estructura obtenida. Se ha considerado un error absoluto de 0,4 %, o un error relativo de 4 % como valores óptimos de pureza.

3.2.2 Espectroscopia Infrarroja

a) *Equipamiento*: los espectros de infrarrojo se realizaron en un espectrofotómetro BRUKER, modelo IFS-66v, y en un espectrofotómetro IR-FT MATTSON, modelo CYGNUS-100 en la Unidad de IR-RAMAN, R.I.A.I.D.T., Universidad de Santiago de Compostela. Los espectros se registraron en la zona de 4000-400 cm^{-1} y en la zona de 500-100 cm^{-1} . En el primer caso, las muestras fueron preparadas en una suspensión de Nujol o en pastillas de KBr, según el caso; y en el segundo caso, en una suspensión de aceite de policlorotrifluoroetileno con ventanas de polietileno.

b) *Notación*: Los datos de infrarrojo están dados en números de onda (cm^{-1}).

La espectroscopia infrarroja es una técnica que aporta datos estructurales sobre los enlaces existentes en la molécula y sobre la disposición de los ligandos en torno al átomo metálico. Así, la posición de una banda a mayor o menor número de onda, $\bar{\nu}$, está relacionada con la fortaleza del enlace y la masa de los átomos implicados en el mismo.

De este modo cuando se produce un debilitamiento del enlace, la banda correspondiente se desplaza a un número de onda menor y cuando se comparan dos enlaces similares con átomos de diferente masa, aquel que tenga los átomos más pesados será el que presente la banda a un número de onda menor.

A continuación se procede a hacer un somero estudio de las frecuencias de vibración más características de los complejos preparados en el presente trabajo.^[170-172]

3.2.2.1 Estudio de la banda de tensión $\nu(C=N)$

La asignación de esta banda de vibración suele ser compleja, puesto que su intensidad y posición varían de forma notable con los cambios en el entorno del grupo C=N. En la mayoría de los casos su asignación es difícil debido a su baja intensidad. Esta se complica en el caso de que aparezca solapada con otras bandas como puede ser la banda de vibración $\nu(C=C)$ de anillos aromáticos. Se ha encontrado que para iminas no conjugadas del tipo R-CH=N-R esta banda se encuentra en un intervalo de 1674-1664 cm^{-1} mientras que en el caso de iminas diconjugadas del tipo Ar-CH=N-Ar se halla ente 1637-1613 cm^{-1} , debido a la conjugación aromática que hace que la señal se desplace a números de onda menores.^[173] Es de esperar, por lo tanto, que en una imina parcialmente conjugada, por ejemplo Ar-CH=N-Me, esta banda se observe en una situación intermedia entre los dos casos anteriores.

El estudio de la posición de esta banda en el espectro del ligando libre con respecto a la posición en el espectro de los complejos, puede determinar si se ha producido alguna unión entre este grupo y el átomo metálico, así como el tipo de enlace que se ha formado. Tal y como nos refleja la siguiente figura (**Figura 3.1**) se pueden dar dos posibilidades.

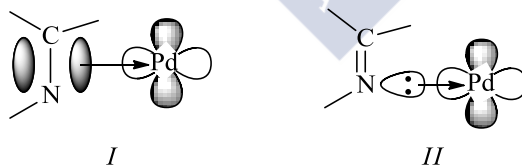


Figura 3.1. Posibilidades coordinativas del grupo azometino.

¹⁷⁰ E. Pretsch, P. Bühlmann, C. Affolter, A. Herrera, R. Martínez; *Determinación estructural de compuestos orgánicos*, Masson, Barcelona, **2002**.

¹⁷¹ K. Nakamoto; *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Theory and applications in Inorganic Chemistry*. Wiley, New Jersey, **2009**.

¹⁷² R. Silverstein, G. Bassler, T. Morrill; *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, Wiley, New York, **1981**.

¹⁷³ Y. Fuchita, H. Tsuchiya, A. Miyafuji; *Inorg. Chim. Acta*, **1995**, 233, 91.

En cualquiera de las dos situaciones, se produce un debilitamiento del enlace por la coordinación del metal, y por lo tanto una disminución -de distinta magnitud dependiendo del tipo de unión del átomo metálico al grupo C=N- en el número de onda de la banda de tensión de dicho enlace.

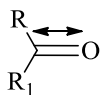
En el caso *I*, el orbital π enlazante del grupo azometino también estará compartido por el átomo metálico. Esto hace que se produzca una disminución de la densidad electrónica situada entre el carbono y el nitrógeno, con la consecuente disminución de la fortaleza del enlace y el desplazamiento de la banda $\nu(\text{C}=\text{N})$ a números de onda inferiores, del orden de 150 cm^{-1} .

En el caso *II*, el par electrónico a través del cual se produce la coordinación al metal está alojado en un orbital no enlazante sobre el nitrógeno y su utilización para formar el enlace no modifica, en principio, el orden de enlace. Sin embargo, si se produce una retrodonación de carga desde el metal al orbital $\pi^*(\text{C}=\text{N})$ disminuirá la constante de fuerza de dicho enlace, lo que producirá un desplazamiento de la banda $\nu(\text{C}=\text{N})$ a números de onda inferiores, del orden de $15\text{-}45\text{ cm}^{-1}$.

3.2.2.2 Estudio de la banda de tensión $\nu(\text{C}=\text{O})$

Todos los compuestos carbonilos presentan una banda intensa de absorción, que corresponde a la banda de tensión C=O entre $1820\text{-}1670\text{ cm}^{-1}$. Su posición -que varía relativamente poco dependiendo del grupo funcional al que pertenece el carbonilo en cada caso (**Tabla 3.1**)-, su intensidad y la ausencia de otras bandas que interfieran con ella, la hacen una de las bandas más fáciles de reconocer en el espectro.

Tabla 3.1. Posición de la banda correspondiente al grupo carbonilo.

Grupo	Número de onda (cm^{-1})	Origen
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{R} \end{array}$ Aldehído	1740-1720	 Estiramiento del carbonilo
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{R}_1 \end{array}$ Cetona	1705-1725	

Esta banda puede aportar información en la síntesis de los ligandos que tienen como precursor un grupo carbonilo (aldehído o cetona) a la hora de determinar si se ha producido o no la formación del enlace imínico.

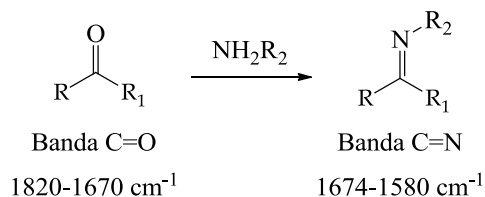


Figura 3.2. Números de onda a los que aparecen las bandas C=O y C=N.

3.2.2.3 Estudio de la banda de tensión $\nu(\text{N-H})$

Los modos de tensión de los grupos N-H aparecen en la región $3550-3000 \text{ cm}^{-1}$. El número de bandas de este tipo está relacionado con el número de enlaces N-H en la molécula (**Figura 3.3**). Así, en los espectros de los ligandos tiosemicarbazona se asignan dos bandas en esa zona correspondientes a los modos de vibración $\nu(\text{N-H})$ de los grupos NH (hidrazínico) y NHR (amídico) mientras que, en los compuestos coordinados derivados de los mismos, se observa una única banda correspondiente al grupo amídico (números de onda más altos).

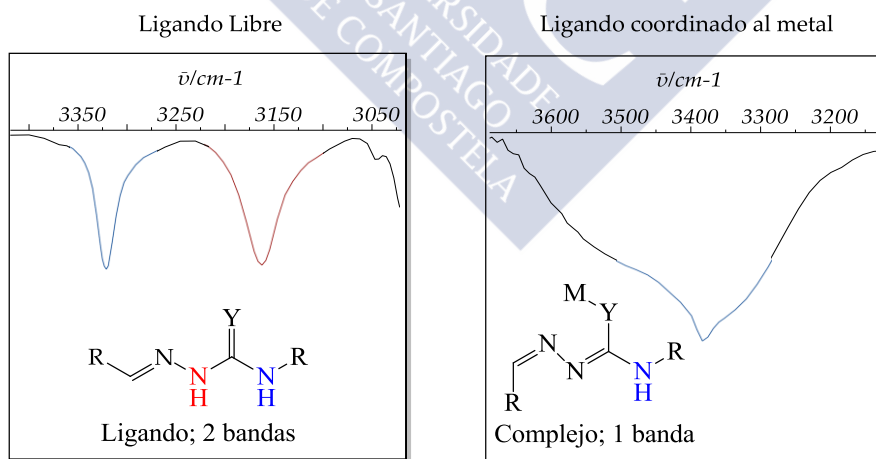


Figura 3.3. Número de bandas de tensión N-H y su posición en el espectro.

3.2.2.4 Estudio de la banda de tensión $\nu(\text{C}=\text{S})$

El grupo $\text{C}=\text{S}$ es menos polar que el grupo carbonilo por lo que la banda es relativamente débil y aparece a números de onda bajos, situada en una zona del espectro en la que hay un gran número de bandas, lo que hace complicada su identificación.

En la bibliografía específica de tiosemicarbazonas,^[174] se asigna una banda en torno a $805\text{--}830\text{ cm}^{-1}$ que corresponde con el modo de vibración $\nu(\text{C}=\text{S})$ puro. Para los compuestos coordinados esta banda no se observa tras la protonación del grupo NH y disminución del grado de multiplicidad del enlace $\text{C}=\text{S}$ ($\text{C}-\text{S}$).

3.2.2.5 Estudio de la banda de tensión $\nu(\text{COO})$ del ligando acetato

El ligando acetato puede coordinarse de tres formas diferentes (**Figura 3.4**). Deducir cuál de las tres posibilidades se presenta en los compuestos puede resultar medianamente sencillo examinando las variaciones que se observan en los espectros de IR en las bandas asignables a las vibraciones simétrica $\nu_s(\text{COO})$ y asimétrica $\nu_{as}(\text{COO})$ con respecto a su posición en el ligando acetato libre ($\nu_{as}(\text{COO}) = 1563\text{ cm}^{-1}$; $\nu_s(\text{COO}) = 1405\text{ cm}^{-1}$; $\nu_{as}(\text{COO}) - \nu_s(\text{COO}) = 158\text{ cm}^{-1}$).^[175]

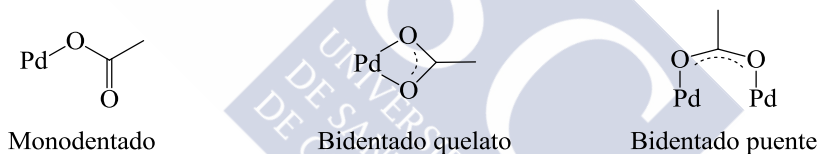


Figura 3.4. Posibilidades coordinativas del ligando acetato.

Así, la separación entre estas dos bandas –la banda simétrica y asimétrica– puede utilizarse para determinar el tipo de coordinación llevada a cabo por el ligando acetato en cada complejo (**Tabla 3.2**). De este modo, si el ligando acetato actúa como ligando monodentado la vibración $\nu_{as}(\text{COO})$ se desplaza a un número de onda superior mientras que la vibración $\nu_s(\text{COO})$ lo hace a números de onda inferiores, incrementado de este modo la diferencia entre ambas con respecto al ligando libre, hasta un valor de $290\text{--}230\text{ cm}^{-1}$.


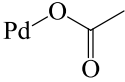
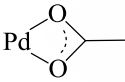
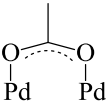
Cuando actúa como ligando bidentado quelato las vibraciones $\nu_{as}(\text{COO})$ y $\nu_s(\text{COO})$ se desplazan, respectivamente, a números de onda inferiores y superiores y la separación entre ambas oscila entre 80 y 40 cm^{-1} , magnitud menor que en el ligando libre.

¹⁷⁴ D. M. Wiles, T. Suprunchuk; *Can. J. Chem.*, **1968**, 46, 1865.

¹⁷⁵ G. B. Deacon, R. J. Phillips; *Coord. Chem. Rev.*, **1980**, 33, 227.

Por último, cuando actúa como ligando bidentado puente la separación entre las bandas oscila entre 170 y 140 cm^{-1} , es decir, aproximadamente la misma que en el ligando libre.

Tabla 3.2. Desplazamiento de las bandas en el ligando acetato.

Tipo de coordinación	Número de onda (cm^{-1})		$\Delta = \nu_{\text{as}}(\text{COO}) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}) / \text{cm}^{-1}$
	$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$	
 Ligando libre	1416	1560	144
 Monodentado	<1416	>1560	290-230
 Bidentado quelato	>1416	<1560	80-40
 Bidentado puente	<1416	>1560	170-140

Cuando en el compuesto están presentes dos ligandos acetato puente equivalentes entre cada dos átomos de paladio, son de esperar, cuatro bandas correspondientes dos a $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ y dos a $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$, una de cada pareja en concordancia y la otra en oposición de fase. No obstante, debido a la anchura propia de las bandas $\nu(\text{COO})$ sólo se observan dos bandas asignables a $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ y $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$.

3.2.2.6 Estudio de la banda $\nu(\text{Pd}-\text{Cl})$

Los halógenos pueden actuar como ligandos puente o terminal.^[176,177] La posición exacta de la banda en el espectro viene determinada por el átomo que se

¹⁷⁶ J.M. Vila; Tesis Doctoral, Universidad de Santiago de Compostela, **1985**, 193.

¹⁷⁷ M.T. Pereira; Tesis Doctoral, Universidad de Santiago de Compostela, **1986**, 160.

encuentra en posición *trans* al átomo de cloro. Cuando dicho átomo tiene una gran influencia *trans*, se debilita el enlace metal-cloro y por tanto la energía del mismo es menor, produciéndose un desplazamiento de la banda a números de onda inferiores.

Para los complejos con ligandos cloro pueden aparecer distintas bandas según el tipo de coordinación.^[178,179]

Tabla 3.3. Posición de las bandas de los ligandos cloro.

Tipo de coordinación	$\nu(\text{Pd-Cl } \textit{trans}\text{-N})$	$\nu(\text{Pd-Cl } \textit{trans}\text{-C,S})$
Terminal	360-300	310-270
Puente	370-300	270-210

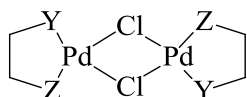
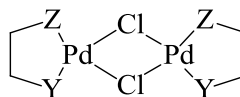
Cuando el ligando cloro está en posición terminal presentan una sola banda en torno a $310\text{-}270\text{ cm}^{-1}$ para ligandos halógeno enfrentados con átomos de fuerte influencia *trans*^[180] (C, S) y en el intervalo de $300\text{-}360\text{ cm}^{-1}$ para cloros enfrentados con átomos de influencia *trans* más débil (N).

Los espectros de los complejos con puentes cloro deben presentar dos bandas, una debida al enlace Pd-Cl *trans* al nitrógeno y otra debida al enlace Pd-Cl *trans* al carbono. Como la influencia *trans* de un átomo de nitrógeno es menor que la influencia *trans* de un átomo de carbono fenílico, la banda que aparece a mayor número de onda debe corresponder a $\nu(\text{Pd-Cl})_{\text{p}} \textit{trans}\text{-N}$ mientras que la banda que se observa a números de onda más bajos debe corresponder a $\nu(\text{Pd-Cl})_{\text{p}} \textit{trans}\text{-C}$. Así la banda correspondiente al enlace $(\text{Pd-Cl})_{\text{p}} \textit{trans}\text{-N}$ aparece entre $270\text{-}210\text{ cm}^{-1}$; mientras que la correspondiente al enlace $(\text{Pd-Cl})_{\text{p}} \textit{trans}\text{-C}$ aparecen en el intervalo de $370\text{-}300\text{ cm}^{-1}$. Además, debe tenerse en cuenta que cuando el ligando cloro actúa como puente entre dos ligandos, se pueden formar distintos isómeros (*cisoides* y *transoides*) que complican la interpretación.

¹⁷⁸ M. Nonoyama; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1980**, 42, 297.

¹⁷⁹ R. M. Ceder, J. Sales, X. Solans, M. Font-Altaba; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1986**, 1351.

¹⁸⁰ F. R. Hartley; *Chem. Soc. Rev.*, **1973**, 2, 163.

Estructura *transoide*Estructura *cisoide*

Z, Y = C, N, S

Figura 3.5. Estructuras de los compuestos con ligando puente cloro.

3.2.3 Espectroscopia de RMN

a) *Equipamiento*: los espectros de RMN de ^1H , ^{31}P , y COSY se realizaron en los espectrómetros Bruker DPX 250 y Varian Inova 400 en el servicio de R.I.A.I.D.T., de la Universidad de Santiago de Compostela. Las muestras se registraron disueltas en CDCl_3 , Acetona- d_6 , CD_2Cl_2 o $\text{DMSO}-d_6$. Para el procesamiento de los espectros se empleó el programa MestreNova.^[181]

b) *Notación*: Los experimentos de ^{31}P son desacoplados de protón. El RMN de ^{31}P desacoplado de protón se indica como $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$.

Las condiciones de los espectros de RMN se dan entre paréntesis (frecuencia del núcleo, disolvente, temperatura de adquisición). Ej.: ^1H RMN (250 MHz, CDCl_3 , 298 K).

Los datos de RMN de ^1H o $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ se presentan como sigue a continuación: desplazamiento químico (multiplicidad, integración, asignación, constante de acoplamiento –cuando sea apropiado–). Ej.: 8,19 (d, 1H, H6, $^3J(\text{H6H5}) = 8,7$ Hz).

Las constantes de acoplamiento (J o N) se expresan en Hz. Las abreviaturas utilizadas para indicar la multiplicidad son las siguientes: s, singlete; sa, singlete ancho; d, doblete; t, triplete y m, multiplete.

Desplazamientos químicos de las señales de disolvente residual: cloroformo- d , +7,26 ppm; diclorometano- d_2 , +5,32 ppm; dms- d_6 , +2,50 ppm y acetona- d_6 , +2,05 ppm.^[182]

¹⁸¹ C. Cobas *et al.* Mestre Lab Research S.L.

¹⁸² G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg; *Organometallics*, **2010**, 29, 2176.

1. Estudio de RMN monodimensional

3.2.3.1 Estudio de RMN de ^1H

El estudio de RMN^[183] de ^1H aporta información muy útil para conocer las estructuras de los compuestos y es uno de los métodos de caracterización más utilizados y fiables en esta área de la química.

En los compuestos sintetizados, la reacción entre los diferentes ligandos y el metal provoca una serie de modificaciones en los espectros. Así, el desplazamiento de ciertas señales, la variación de su multiplicidad o la aparición y desaparición de las mismas nos ayudan a determinar la estructura de los compuestos.

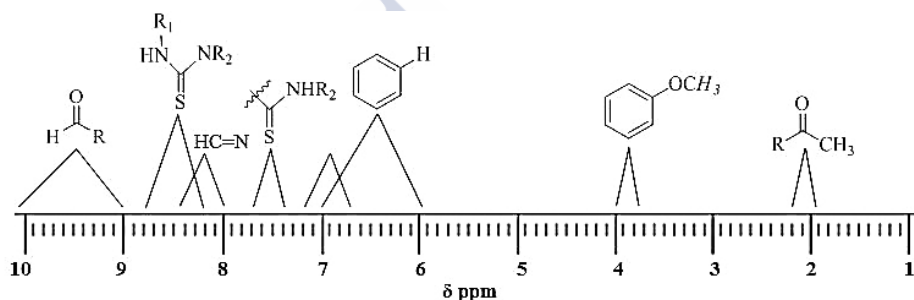


Figura 3.6. Desplazamientos típicos en espectros de RMN de ^1H . Téngase en cuenta que los valores mostrados son para compuestos disueltos en CDCl_3 , por lo que, si se trata de otro disolvente –por ejemplo $\text{DMSO}-d_6$ – la señal puede verse afectada.

Entre todas estas variaciones cabe destacar el estudio del enlace imínico, donde la presencia del grupo $\text{C}=\text{N}$ origina el desplazamiento por efecto anisotrópico de algunas de las señales como consecuencia del desapantallamiento (–) o apantallamiento (+) en regiones de la molécula próximas a este grupo (**Figura 3.7**).

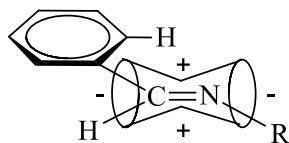


Figura 3.7. Zona de apantallamiento (+) y desapantallamiento (–) del enlace imínico.

¹⁸³ S. Duckett, B. Gilbert; “*Foundations of Spectroscopy*”, Oxford University Press, 2000.

Este efecto se pone de manifiesto, por ejemplo, en el protón imínico cuya señal se observa a campo relativamente bajo debido a que dicho protón se encuentra en la zona de desapantallamiento anisotrópico del doble enlace $C=N$. Además, también se ven afectados los protones situados en posición *orto* en el anillo fenílico, con respecto al carbono unido al grupo imínico al encontrarse en la zona de apantallamiento del grupo $C=N$.

Por otra parte, en caso de que la ciclometalación tenga lugar, se observa además la desaparición de la señal del protón aromático en la posición en la que se produce la metalación, así como la consecuente variación en la multiplicidad del resto de los protones aromáticos.

En caso contrario —en el que la ciclometalación no tiene lugar—, tal y como ocurre en los complejos derivados de ligandos tiosemicarbazona, no se observa la desaparición de esta última señal pero si se observa la desaparición de la señal del protón hidrazínico presente en el ligando libre, como consecuencia de la unión al átomo metálico.

En los compuestos en los que existen ligandos fosfina unidos al metal, en general, además de la aparición de nuevas señales, la señal correspondiente al protón imínico se desdobra por acoplamiento entre el núcleo de ^{31}P de la fosfina y este protón. Este desdoblamiento es bastante habitual y sólo se produce cuando el átomo de fósforo se sitúa en posición *trans* al nitrógeno imínico. Esta disposición es la más habitual y se debe al efecto *transfobia*.^[184] Además, la disposición de los fenilos de la fosfina puede producir un apantallamiento sobre los núcleos del anillo aromático. De este modo, la señal del protón H5 y de los sustituyentes que se encuentran en la posición 4 y 5 del anillo se apantallan con respecto a su posición en el espectro del ligando.

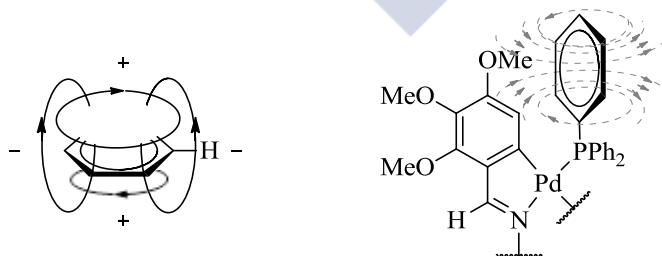


Figura 3.8. Efecto de la corriente de anillo, zonas de apantallamiento (+) y desapantallamiento (-) creadas por el anillo fenilo.

¹⁸⁴ J. Vicente, J.-A. Abad, A. D. Frankland, M. C. R. De Arellano; *Chem. - Eur. J.*, **1999**, 5, 3066.

3.2.3.2 Estudio de RMN de ^{31}P

El estudio de RMN de ^{31}P aporta información sobre la disposición de los ligandos fosfina que puede ser de gran utilidad para la caracterización de los compuestos.

La incorporación de este tipo de ligandos en la esfera de coordinación del metal suele ocasionar el desplazamiento de la señal a campo bajo con respecto a su posición en el ligando libre, salvo en el caso de ciertas difosfinas cuando actúan como ligando bidentado quelato,^[185-187] de ahí que resulte interesante comparar los datos obtenidos para el ligando libre y coordinado.

Los ligandos difosfina tienen tres modos de coordinación principales; monodentado, bidentado puente o bidentado quelato (**Figura 3.9**).

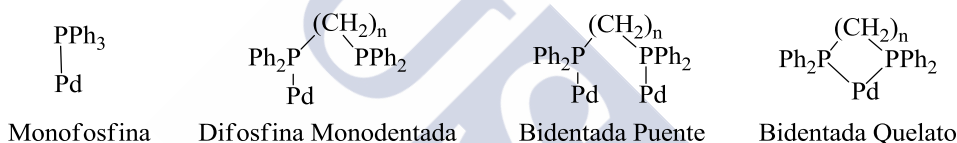


Figura 3.9. Principales posibilidades coordinativas de los ligandos fosfina.

Cuando la difosfina actúa como ligando monodentado cada átomo de fósforo tiene un entorno químico diferente, por tanto cabe esperar dos dobletes asignables uno al átomo de fósforo coordinador al metal (el más desapantallado) y el otro que se asigna al átomo de fósforo no coordinado.

En el caso de que la difosfina se coordine como ligando bidentado puente, ambos núcleos de fósforo ^{31}P suelen ser equivalentes y por lo tanto cabe esperar un único singlete.

La tercera y última posibilidad es que la difosfina actúe como ligando bidentado quelato. En este caso, los núcleos de fósforo no son equivalentes con lo cual cabe esperar dos señales independientes.

En el caso de las monofosfinas $-\text{PPh}_3-$ éstas actúan exclusivamente como ligandos monodentados y por lo tanto la señal obtenida en el espectro de RMN de $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ es un único singlete.

¹⁸⁵ P. E. Garrou; *Chem. Rev.*, **1981**, 81, 229.

¹⁸⁶ R. Ares, M. López-Torres, A. Fernández, S. Castro-Juiz, A. Suarez, G. Alberdi, J. J. Fernández, J. M. Vila; *Polyhedron*, **2002**, 21, 2309.

¹⁸⁷ A. Miedaner, D. L. DuBois; *Inorg. Chem.*, **1988**, 27, 2479.

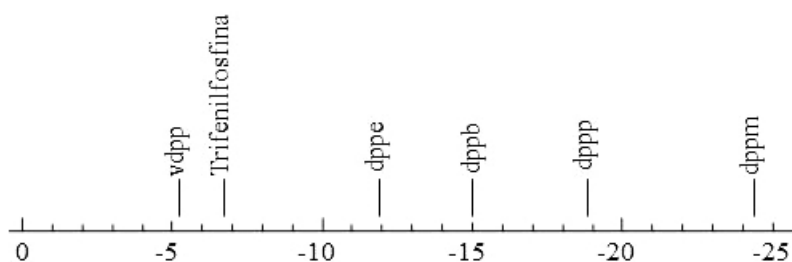


Figura 3.10. Desplazamiento químico de las señales de las fosfinas utilizadas en el presente trabajo en el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$.

2. Estudio de RMN bidimensional

3.2.3.3 Espectroscopia de correlación $^1\text{H}\text{-}^1\text{H}$

La realización de experimentos COSY permite completar la asignación de los espectros de RMN ^1H obtenidos para los complejos. Esta técnica permite la identificación de las señales de los protones que se acoplan con otros protones y que no se han identificado correctamente con anterioridad en el espectro de RMN de ^1H . Fundamentalmente esto puede ser debido a que los protones que se acoplan pertenezcan a sistemas complejos que no cumplen las reglas de primer orden, como suelen ser las señales de los anillos aromáticos fuertemente acopladas; o bien porque el espectro presenta varios grupos de señales con constantes de acoplamiento similares.

3.2.4 Difracción de Rayos X

Para algunos de los compuestos sintetizados en este trabajo se han obtenido cristales válidos para su estudio por difracción de Rayos X. Los datos de difracción de Rayos X fueron recogidos en un difractómetro automático ENRAF-NONIUS modelo MACH3, en un BRUKER SMART 1000 CCD, en Bruker KAPPA-APEX II y en un NONIUS FR591-KAPPACCD2000. Para el control de los difractómetros se emplearon los programas CAD4-Express Software (Nonius, 1994), BRUKER SMART^[188] y Nonius Collect-HKL2000. Los efectos Lorentz y polarización fueron corregidos en la totalidad de las reflexiones medidas.^[189] Se efectuó, además, una corrección de absorción

¹⁸⁸ SMART diffractometer control software; Bruker Analytical X-Ray Instruments: Madison, WI, 1998.

¹⁸⁹ SAINT integration software; Bruker-AXS Inc.: Madison, WI, 2004.

empleando un método semiempírico (SADABS)^[190] basado en la medida repetida de reflexiones equivalentes por simetría. Las estructuras se resolvieron por métodos directos y se refinaron por métodos de mínimos cuadrados de matriz completa de F^2 . Los átomos de hidrógeno se incorporaron en los modelos en posiciones calculadas geométricamente y se refinaron vinculados al átomo al que estaban unidos. Se continuó el refinamiento hasta alcanzar la convergencia de todos los parámetros refinados teniendo en cuenta el carácter anisotrópico de todos los átomos no hidrogenoides.

Los cálculos se realizaron utilizando el paquete de programas SHELXS-86,^[191] SHELXL-97,^[192] SIR-92,^[193] SIR-97, SIR-2004^[194] y DIRDIF-99,^[195] todos ellos incluidos en el paquete del software winGX,^[196] para las representaciones se emplearon los programas Ortep3v2,^[197] PLUTON,^[198] Mercury 3.6 y POVRay v3.62. Los factores atómicos de dispersión se tomaron de las International Tables for X-Ray Crystallography.^[199]

La difracción de Rayos X es una técnica que permite la determinación de forma inequívoca de la estructura del compuesto sintetizado en estado sólido. Para la obtención de las muestras cristalinas se han empleado diferentes condiciones de cristalización. La técnica de evaporización lenta de una muestra disuelta en cloroformo, en ocasiones con la difusión de una pequeña cantidad de hexano es uno de los métodos más eficaces para los compuestos sintetizados en este trabajo. En otros casos la evaporación lenta en acetona es otra alternativa para obtener monocristales.

La resolución de la estructura de un compuesto permite el análisis de las distancias y los ángulos de enlace, siempre que los factores de acuerdo sean adecuados. También permite un estudio de los entornos de coordinación, las

¹⁹⁰ G.M. Sheldrick; SADABS: *A program for absorption correction with the Siemens SMART system*; University of Göttingen:Göttingen, Germany, **2003**.

¹⁹¹ G.M. Sheldrick; Shelxs-86. *Program for the solution of crystal structures from X-Ray diffraction data*. University of Göttingen, Alemania, **1986**.

¹⁹² G. M. Sheldrick; *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, **1990**, A46, 467.

¹⁹³ A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi; *J. Appl. Crystallogr.*, **1993**, 26, 343.

¹⁹⁴ M. C. Burla, R. Caliendo, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, L. De Caro, C. Giacovazzo, G. Polidori, R. Spagna; *J. Appl. Crystallogr.*, **2005**, 38, 381.

¹⁹⁵ P.T. Beurskens *et al.*; The DIRDIF program system, Crystallographic Lab, University of Nijmegen, The Netherlands.

¹⁹⁶ L. J. Farrugia; *J. Appl. Crystallogr.*, **1999**, 32, 837.

¹⁹⁷ L. J. Farrugia; *J. Appl. Crystallogr.*, **1997**, 30, 565.

¹⁹⁸ A. L. Spek; *J. Appl. Crystallogr.*, **2003**, 36, 7.

¹⁹⁹ *International Tables for X-Ray Cryst.*; Kluwer Academic Publishers, Holanda, vol. C, **1995**.

interacciones supramoleculares y la obtención de representaciones gráficas más significativas.

3.2.4.1 Distancias de enlace

Uno de los aspectos a estudiar una vez resuelta la estructura cristalina de un compuesto es la distancia de enlace. Con este estudio se puede obtener información del tipo y del carácter del enlace. Para ello es necesario conocer los radios covalentes de los átomos que participan en el enlace, obteniendo tanto de forma directa a partir del correspondiente enlace homonuclear sencillo, o de forma indirecta por la diferencia del radio covalente en un enlace heteronuclear. En la **Figura 3.11** se recogen los radios covalentes de los átomos correspondientes a los compuestos sintetizados en este trabajo.^[200]

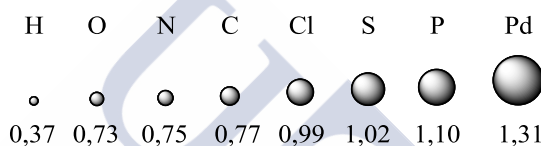


Figura 3.11. Radios covalentes de los átomos que aparecen en las estructuras resueltas.

La relación entre los radios covalentes y las distancias de enlace puede determinarse con la siguiente ecuación:^[201]

$$r_{AB} = r_A + r_B - 9\Delta X$$

donde r representa los radios covalentes en pm y ΔX representa la diferencia de electronegatividades entre los átomos A y B en unidades de Pauling. Posteriormente se estableció una ecuación más precisa.^[202]

$$r_{AB} = r_A + r_B - 7(\Delta X)^2$$

la cual presenta una mayor justificación teórica a la distancia interatómica; si bien, en muchos casos puede establecerse que la distancia interatómica es prácticamente la suma de los radios covalentes de los átomos A y B.

²⁰⁰Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions. Special Publication N° 11; Supplement 1956-1959, Special Publication N°18, Chemical Society London **1958**.

²⁰¹V. Schomaker, D. P. Stevenson; *J. Am. Chem. Soc.*, **1941**, 63, 37.

²⁰²W.W. Poterfield; *"Inorganic Chemistry"*, Addison-Wesley, **1984**, 167.

3.2.4.2 Interacciones supramoleculares

La química supramolecular fue definida por Lehn^[203] como la química de los enlaces intermoleculares, que estudia las estructuras y funciones de entidades formadas por dos o más especies químicas.

Con la aparición de la química supramolecular se ha desarrollado un cierto interés en las interacciones más allá de las moléculas y los enlaces convencionales, dejándose de ver las moléculas como entidades aisladas.

Esta química supramolecular se debe a la existencia de interacciones débiles no covalentes entre moléculas, dos de las más importantes son el enlace de hidrógeno y las interacciones π - π .

Enlace de hidrógeno

El enlace de hidrógeno es una de las interacciones más importantes y ha sido ampliamente estudiada. Es un sistema de vital importancia en sistemas biológicos, ya que, junto a otras interacciones, son las responsables de la estructura secundaria y terciaria de proteínas. Se puede describir como una fuerza atractiva entre un donador y un aceptor de protones ($D-H \cdots A$), donde D es el donador y A el aceptor. El enlace de hidrógeno es una manifestación extrema de las interacciones dipolo-dipolo. Según las distancias y los ángulos que forman en estas interacciones se pueden distinguir varios tipos de enlaces de hidrógeno: fuertes, moderados y débiles. En el primer caso, las distancias $D-H$ y $H \cdots A$ son similares, y el ángulo $D-H \cdots A$ próximo a 180° , y se considera que el enlace de hidrógeno tiene un fuerte carácter covalente; mientras que en los débiles la distancia $H \cdots A$ es superior a la $D-H$, con ángulos de enlace entre 90° y 150° .

Para el estudio de este tipo de interacciones en los compuestos sintetizados se ha recurrido al programa Platon, incluido en el paquete WinGX, en la cual se considera la existencia de un enlace de hidrógeno cuando $\{d(D \cdots A) < R(D) + R(A) + 0,50; d(H \cdots A) < R(H) + R(A) - 0,12; d-H \cdots A > 100^\circ\}$.

Interacciones π - π de apilamiento molecular

Las interacciones π - π o aromáticas-aromáticas se definen como fuerzas intermoleculares no covalentes. Estas fuerzas explican la formación de algunas estructuras moleculares en compuestos tan importantes como los ácidos

²⁰³ J. M. Lehn; *Science (Washington, D. C., 1883-)*, **1985**, 227, 849.

nucleicos. Se considera que este tipo de interacciones son fuerzas electrostáticas y de van der Waals, existiendo en los sistemas aromáticos un “armazón σ ” y una “nube π ”. La atracción electrostática σ - π favorece este tipo de interacciones y determina la mejor geometría para que estas interacciones tengan lugar. Se conocen dos clases de interacciones, las tipo T y las interacciones “cara a cara”.

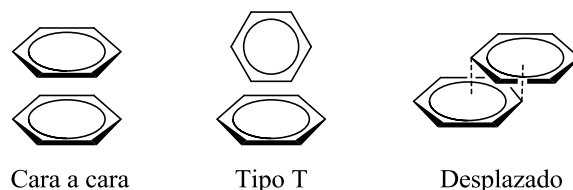


Figura 3.12. Ilustración esquemática de los tipos de interacción π - π .

Las interacciones cara a cara pueden ser entre los dos anillos superpuestos lo que comúnmente se conoce como tipo sándwich, o bien entre dos anillos paralelos desplazados entre sí.^[204] Este desplazamiento relativo de un anillo sobre otro puede medirse con los ángulos β , γ , y la distancia entre planos. En función de los valores de estos parámetros puede considerarse que existen interacciones π - π de mayor o menor fortaleza.^[205] Para mayor sencillez en la presente memoria se considera que la interacción π - π existe cuando la distancia entre centroides ($dC_{g(J)}-C_{g(I)}$) es menor a 3,9 Å y los ángulos β y γ son inferiores a 40°.

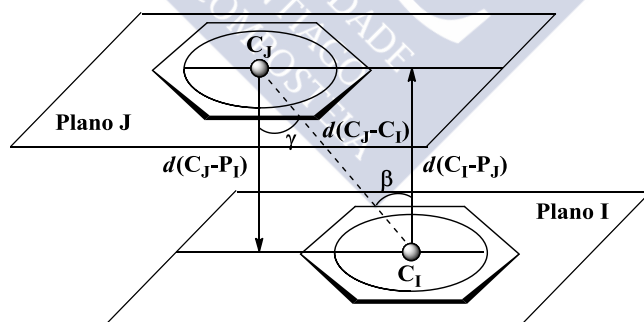


Figura 3.13. Parámetros de interacción π - π .

²⁰⁴ M. O. Sinnokrot, E. F. Valeev, C. D. Sherrill; *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 10887.

²⁰⁵ C. Janiak; *Dalton*, **2000**, 3885.



CAPÍTULO 4

Paladaciclos Derivados de Bases de Schiff Tridentadas [C,N,S]

4.1 Epígrafe	55
4.2 Síntesis y caracterización de iminas $\text{ArC(H)=N[2-(SMe)Ar]}$	58
4.2.1 Síntesis de las iminas a-c	58
4.2.2 Caracterización de las iminas a-c	60
4.3 Síntesis y caracterización de compuestos monometalados derivados de las iminas a-c	62
4.3.1 Síntesis de los complejos mononucleares 1a-1c	62
4.3.2 Caracterización de los complejos mononucleares 1a-1c	64
4.4 Reactividad de los compuestos 1a-1c frente a bases de Lewis y metaloligandos	70
4.4.1 Síntesis de precursores de compuestos heterodinucleares	72
4.4.2 Caracterización de precursores de compuestos heterodinucleares	75
4.4.3 Síntesis de metaloligandos [P] y compuestos heterodinucleares	76
4.4.4 Caracterización de los complejos 2a-9c	84



Capítulo 4 Paladaciclos Derivados de Bases de Schiff Tridentadas [C,N,S]

4.1 Epígrafe

El grupo de investigación ha descrito anteriormente distintos ejemplos de complejos donde los ligandos tiosemicarbazona se unen al metal de manera tridentada [C,N,S] en una estructura tetranuclear a través de enlaces M-S_{quelato} y M-S_{punteo}, produciendo así sistemas con dos anillos fusionados de cinco miembros que comparten el átomo metálico y lo mantienen fuertemente unido.^[206-209] En concreto, la **Figura 4.1** reúne algunos ejemplos de los citados compuestos ciclopaladados [C,N,S]. En estos ligandos la fortaleza del enlace Pd-S_{quelato} impide la ruptura del mismo, permitiendo de este modo, que sólo una posición de coordinación del metal esté disponible para reacción posterior.

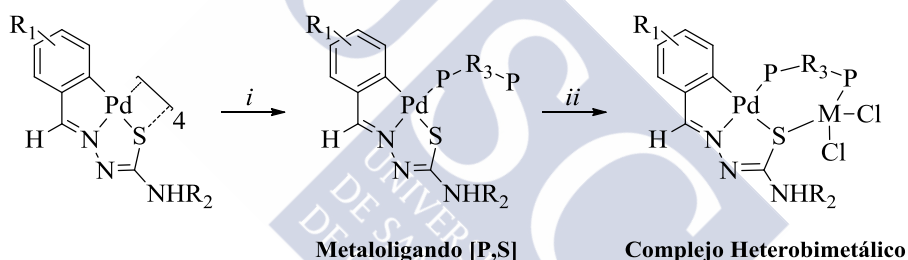


Figura 4.1. Ejemplos de paladaciclos [C,N,S]. Condiciones de reacción: i) $\text{Ph}_2\text{PR}_3\text{PPh}_2$ ($\text{R}_3 = \text{CH}_2$, $\text{C}=\text{CH}_2$), (1:4), acetona. ii) $\text{MCl}_2(\text{NCPh})_2$ $\text{M} = \text{Pd}$ o Pt , acetona, 50°C , 24 h.

También, se ha documentado^[210,211] que dichos complejos reaccionan con difosfinas de cadena corta, fuertemente quelantes, dando lugar a especies con un átomo de fósforo no coordinado. Así, estas especies pueden actuar como

²⁰⁶ J. M. Vila, M. T. Pereira, J. M. Ortigueira, M. Graña, D. Lata, A. Suárez, J. J. Fernández, A. Fernández, M. López-Torres, H. Adams; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 4193.

²⁰⁷ J. M. Vila, E. Gayoso, M. T. Pereira, J. M. Ortigueira, G. Alberdi, M. Mariño, R. Álvarez, A. Fernández; *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 2937.

²⁰⁸ J. Martínez, L. A. Adrio, J. M. Antelo, J. M. Ortigueira, M. T. Pereira, J. J. Fernández, A. Fernández, J. M. Vila; *J. Organomet. Chem.*, **2006**, 691, 2721.

²⁰⁹ J. M. Antelo, L. Adrio, B. Bermúdez, J. Martínez, M. T. Pereira, J. M. Ortigueira, M. López-Torres, J. M. Vila; *J. Organomet. Chem.*, **2013**, 740, 83.

²¹⁰ L. Adrio, J. M. Antelo, J. M. Ortigueira, D. Lata, M. T. Pereira, M. López-Torres, J. M. Vila; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2007**, 633, 1875.

²¹¹ D. Lata, M. Teresa Pereira, J. M. Ortigueira, J. Martínez, B. Bermúdez, J. J. Fernández, J. M. Vila; *Polyhedron*, **2012**, 41, 30.

metaloligandos $[P,S]$ capaces de coordinar a un segundo átomo metálico, dando lugar a la formación de complejos homo- y heterobimetálicos (**Figura 4.1**).

Teniendo presente este antecedente bibliográfico, en este capítulo se propone la búsqueda de sistemas análogos con esqueleto molecular similar, que mantengan el mismo comportamiento $[C,N,S]$ comentado anteriormente. El sistema escogido para emular al de las tiosemicarbazonas, son las bases de Schiff derivadas de 2-metiltioanilina. Estos ligandos presentan una importante similitud estructural y coordinativa, tal y como puede observarse en la **Figura 4.2**.

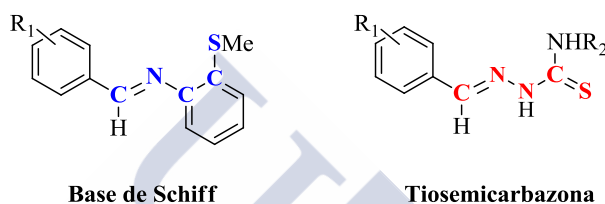


Figura 4.2. Representación molecular de los ligandos base de Schiff y tiosemicarbazona del tipo $[C,N,S]$. Nótese la similitud en su estructura, $R_1-(H)C=N-C-C-SMe$ (Base de Schiff) y $R_1-(H)C=N-N(H)-C(-HNR_2)=S$ (Tiosemicarbazona).

A pesar de su similitud estructural y *a priori* coordinativa, los resultados con estas iminas difieren notablemente de los obtenidos para sus análogos –las tiosemicarbazonas–. Estos ligandos permiten la formación de compuestos metalados $[C,N,S]$, pero en cambio su reactividad frente a ligandos difosfina difiere de lo esperado, y no permite obtener especies bimetálicas, al menos de la misma forma que las citadas tiosemicarbazonas.

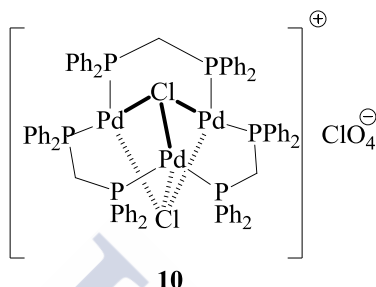
Sin embargo, una combinación entre serendipia y reorganización –sin que, hasta el momento, se tenga claro el mecanismo involucrado– ha producido dos nuevas e inesperadas especies tri- y pentaheterometálicas –**Figura 4.3**– en un modo inusual de coordinación sin precedentes; ya que, pese a existir algunos ejemplos en la bibliografía^[212] de complejos de paladio o platino de igual o mayor nuclearidad, en ningún caso se encontró complejo alguno que presentara una estructura similar a la obtenida para el complejo pentanuclear **11**; mientras que, salvo error u omisión, para el complejo **10**, la bibliografía^[213-217] recoge únicamente cinco ejemplos de complejos similares al obtenido.

²¹² V. K. Jain, L. Jain; *Coord. Chem. Rev.*, **2010**, 254, 2848.

²¹³ B. R. Lloyd, L. Manojlovic-Muir, K. W. Muir, R. J. Puddephatt; *Organometallics*, **1993**, 12, 1231.

Este hecho, inesperado pero reproducible, puede proporcionar en un futuro próximo la clave para explicar este tipo de reordenamientos y servir de punto de partida para la generación de nuevos compuestos análogos.

COMPLEJO TRINUCLEAR



COMPLEJO PENTANUCLEAR

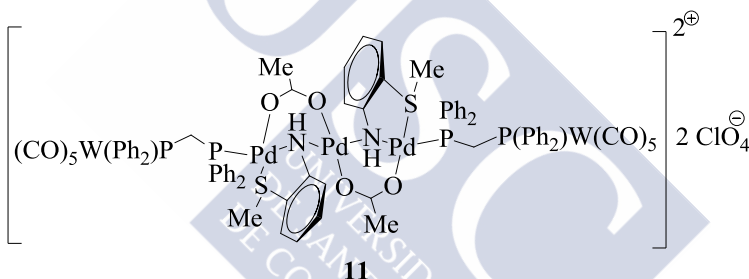


Figura 4.3. Estructuras de las especies tri- y pentanucleares **10** y **11**.

²¹⁴ F. Lemaitre, D. Brevet, D. Lucas, A. Vallat, Y. Mugnier, P. D. Harvey; *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 2368.

²¹⁵ F. Lemaitre, D. Lucas, Y. Mugnier, P. D. Harvey; *J. Org. Chem.*, **2002**, *67*, 7537.

²¹⁶ F. Lemaitre, D. Lucas, K. Groison, P. Richard, Y. Mugnier, P. D. Harvey; *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 5511.

²¹⁷ C. Cugnet, Y. Mugnier, S. Dal Molin, D. Brevet, D. Lucas, P. D. Harvey; *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 3083.

4.2 Síntesis y caracterización de iminas $\text{ArC(H)=N[2-(SMe)Ar]}$

4.2.1 Síntesis de las iminas a-c

En este apartado se describe la síntesis de los ligandos **a-c** que serán los precursores de los complejos metálicos. Los productos sintetizados son bases de Schiff^[218] preparadas en una sola etapa a partir de la condensación entre la amina primaria y el correspondiente aldehído precursor mediante el procedimiento de Hugo Schiff.^[219] En su síntesis es común el uso de aparatos Dean-Stark, normal o modificado –dependiendo del disolvente que se use– ya que se libera un equivalente de agua. Éste ha sido el método utilizado de forma general para la síntesis de los ligandos usados en este capítulo.

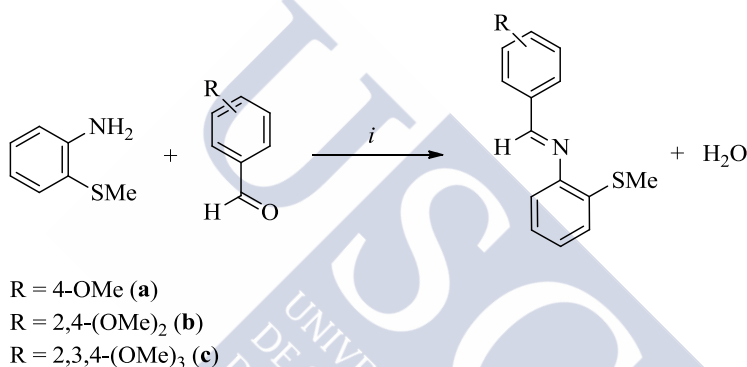


Figura 4.4. Esquema general de síntesis de los ligandos **a-c**. Condiciones de reacción: i) CHCl_3 , 80 °C, 8 h.

En un balón Schlenk de 100 mL, se introduce la cantidad adecuada de metoxibenzaldehído –4-OMe (**a**), 2,4-(OMe)₂ (**b**) y 2,3,4-(OMe)₃ (**c**)– y se realizan tres secuencias de vacío/nitrógeno. A continuación, con una jeringa previamente purgada se transfieren 40 cm³ de cloroformo seco y refluído sobre pentóxido[†] –ver **Capítulo 3**–. Seguidamente, se añade la cantidad correspondiente

²¹⁸ Las bases de Schiff llamadas así en honor a su descubridor Hugo Schiff en 1864, se forman por la reacción de condensación entre una amina y un compuesto carbonílico generando un enlace imínico. Recientemente, factores como la sencillez en su síntesis, así como las distintas posibilidades coordinativas que pueden presentar estos ligandos –que pueden ser modificadas con facilidad durante el diseño del mismo mediante la adición de sustituyentes con átomos donadores–, han influido en que diversos autores hayan atribuido a estos compuestos el nombre de “ligandos privilegiados” para referirse a ellos.

²¹⁹ H. Schiff; *Ann. Chem. Pharm.*, **1864**, 131, 118.

[†] La síntesis de estos ligandos debe ser llevada a cabo en disolvente seco y destilado, de lo contrario, la síntesis o bien simplemente no tiene lugar o se obtienen bajos rendimientos.

de 2-metiltioanilina y se refluje la disolución resultante durante 8 horas, con agitación magnética, en un Dean-Stark modificado. Transcurrido ese tiempo, se deja enfriar a temperatura ambiente y se elimina el disolvente a vacío observándose la formación de un aceite de color amarillo-verdoso que se caracteriza como el compuesto deseado en los tres casos.

Tabla 4.1. Cantidades de reactivos empleadas en la síntesis de los ligandos.

Compuesto	Aldehído			Amina	
		g	mmol	g	mmol
a	4-OMe	0,5	3,67	0,51	3,67
b	2,4-(OMe) ₂	0,5	3,01	0,42	3,01
c	2,3,4-(OMe) ₃	0,5	2,55	0,36	2,55

(a) Rendimiento 85 %. C₁₅H₁₅NOS (257,35). Análisis CHNS: teórico, C, 70,0; H, 5,9; N, 5,4; S, 12,5; experimental, C, 70,1; H, 6,0; N, 5,7; S, 12,3. IR (KBr, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1626 (C=N). ¹H RMN (250 MHz, DMSO-*d*₆, 298 K): δ_{H} (ppm): 2,37 (s, 3H, SCH₃); 3,82 (s, 3H, OCH₃); 7,07 (da, 2H, H3, H5, *N* = 8,0 Hz); 7,10-7,30 (m, 4H, H9, H10, H11, H12); 7,88 (da, 2H, H2, H6, *N* = 8,0 Hz); 8,44 (s, 1H, HC=N).

(b) Rendimiento 82 %. C₁₆H₁₇NO₂S (287,38). Análisis CHNS: teórico, C, 66,8; H, 6,0; N, 4,9; S, 11,2; experimental, C, 67,0; H, 5,9; N, 5,0; S, 11,0. IR (KBr, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1601 (C=N). ¹H RMN (250 MHz, CDCl₃, 298 K): δ_{H} (ppm): 2,42 (s, 3H, SCH₃); 3,82 (s, 3H, OCH₃); 3,84 (s, 3H, OCH₃); 6,43 (d, 1H, H3, ⁴*J*(H3H5) = 2,3 Hz); 6,56 (dd, 1H, H5, ³*J*(H5H6) = 8,7 Hz, ⁴*J*(H5H3) = 2,3 Hz); 6,93-7,17 (m, 4H, H9, H10, H11, H12); 8,19 (d, 1H, H6, ³*J*(H6H5) = 8,7 Hz); 8,73 (s, 1H, HC=N).

(c) Rendimiento 98 %. C₁₇H₁₉NO₃S (317,40). Análisis CHNS: teórico, C, 64,3; H, 6,0; N, 4,4; S, 10,1; experimental, C, 64,1; H, 6,0; N, 4,5; S, 10,2. IR (KBr, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1623 (C=N). ¹H RMN (250 MHz, CDCl₃, 298 K): δ_{H} (ppm): 2,43 (s, 3H, SCH₃); 3,87 (s, 3H, OCH₃); 3,90 (s, 3H, OCH₃); 3,94 (s, 3H, OCH₃); 6,96 (d, 1H, H5, ³*J*(H5H6) = 8,8 Hz); 6,70-7,18 (m, 4H, H9, H10, H11, H12); 7,97 (d, 1H, H6, ³*J*(H6H5) = 8,8 Hz); 8,65 (s, 1H, HC=N).

4.2.2 Caracterización de las iminas a-c

4.2.2.1 Análisis Elemental

Los análisis elementales de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre de los ligandos tratados en el presente capítulo están de acuerdo con las fórmulas propuestas. Esto demuestra el alto grado de pureza obtenido mediante este método de síntesis.

4.2.2.2 Espectroscopia Infrarroja

Los espectros de infrarrojo de los ligandos **a-c** muestran una banda intensa y estrecha en torno a $1600\text{--}1630\text{ cm}^{-1}$ atribuible a la vibración de tensión del enlace $\text{C}=\text{N}$. Según la bibliografía,^[220] este valor se ajusta a la absorción esperada para una imina de fórmula general ArC(H)=NAr' , donde Ar = arilo sustituido.

4.2.2.3 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear

Los espectros de RMN de ^1H de las bases de Schiff **a-c** presentan un rasgo común y representativo de este tipo de compuestos orgánicos que es la existencia de un singlete en torno a 8,50 ppm debido al protón del grupo imino, $\text{HC}=\text{N}$.

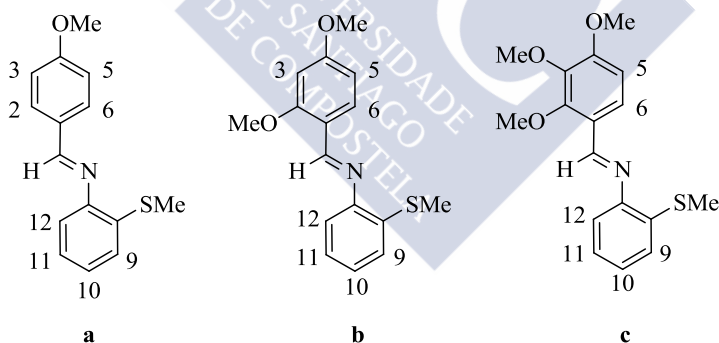


Figura 4.5. Iminas **a-c**. Numeración de átomos.

La distinta sustitución del anillo benzal en cada ligando condiciona el número, la posición y la multiplicidad de las señales correspondientes en dicho anillo. Además, es importante señalar que en los espectros de RMN de protón, la señal debida al protón H6 resuena a frecuencias más altas que la del protón H5,

²²⁰ D. Lin-Vien, N. B. Colthup, W. G. Fateley, J. G. Grasselli; *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*, Academic Press, **1991**.

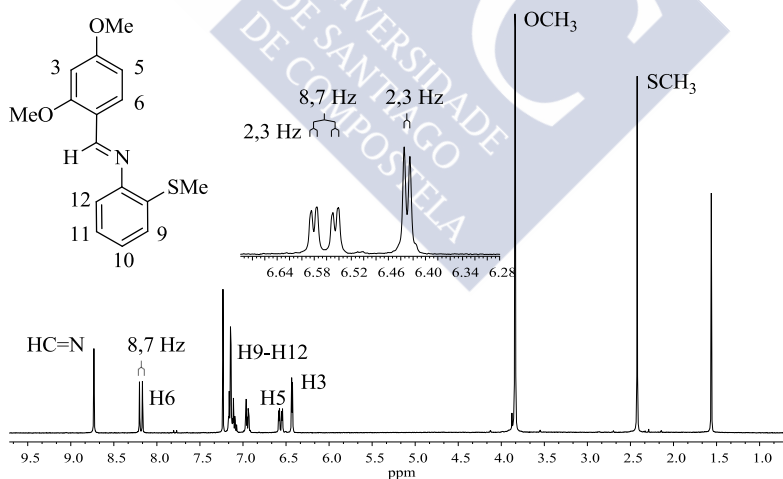
lo cual está de acuerdo con el marcado efecto desapantallante que ejerce la proximidad del grupo imínico, $HC=N$.

Tabla 4.2. Desplazamientos químicos seleccionados de los espectros de RMN 1H , en ppm, para las iminas **a-c**. La multiplicidad de la señal se indica entre paréntesis.

1H RMN	$\delta_H(SCH_3)$	$\delta_H(OCH_3)$	$\delta_H(H3)$	$\delta_H(H5)$	$\delta_H(H6)$	$\delta_H(HC=N)$
a ^a	2,37 (s)	3,82 (s)	7,07 (da)		7,88 (da)	8,44 (s)
b ^b	2,42 (s)	3,82 (s) 3,84 (s)	6,43 (d)	6,56 (dd)	8,19 (d)	8,73 (s)
c ^b	2,43 (s)	3,87 (s) 3,90 (s) 3,94 (s)	-	6,96 (d)	7,97 (d)	8,65 (s)

^a Espectro de RMN de 1H registrado en 250 MHz, DMSO- d_6 , 298 K. ^b Espectro de RMN de 1H registrado en 250 MHz, $CDCl_3$, 298 K.

El singlete a campo alto, que integra por tres protones, corresponde a la señal del grupo tiometilo. Las señales que corresponden a los protones fenólicos H9-H12, se encuentran solapadas y aparecen como un multiplete *ca.* 7,0 ppm.



Espectro 4.1. Espectro de RMN de 1H (250 MHz, $CDCl_3$, 298 K) del ligando **b**.

4.3 Síntesis y caracterización de compuestos monometalados derivados de las iminas a-c

4.3.1 Síntesis de los complejos mononucleares 1a-1c

A continuación, se describirá el procedimiento general llevado a cabo para lograr la activación del enlace $\sigma(\text{C}_{sp^2, \text{fenilo}}-\text{H})$ de las tioiminas **a-c** usando sales de paladio(II). Dicho procedimiento ha permitido aislar y caracterizar complejos ciclometalados mononucleares que contienen un ligando tridentado $[\text{C}_{sp^2}, \text{N}, \text{S}]^-$ y que pueden actuar posteriormente como metaloligandos (véase la **Figura 4.6**).

En un balón Schlenk de 100 mL, se prepara una disolución formada por 0,40 mmoles de Li_2PdCl_4 bajo atmósfera de nitrógeno en 40 cm³ de metanol –el tetracloropaladato de litio se prepara *in situ* por tratamiento de cloruro de litio y cloruro de paladio en metanol durante 3 horas–. Seguidamente, se añade la cantidad adecuada del correspondiente ligando (1,2 equivalentes; 0,48 mmol) y se deja a reflujo durante 1 h a 70 °C. Tras ese tiempo, se deja enfriar, y se añade acetato sódico (15 equivalentes; 6,09 mmol). Durante la adición se forma un precipitado –amarillo, **1a** y **1c**; o naranja, **1b**– que se separa por centrifugación, se lava con metanol y se seca a vacío.

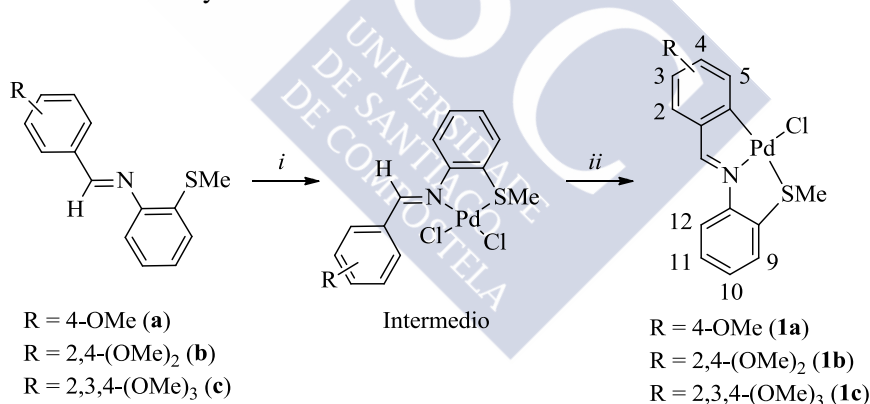


Figura 4.6. Esquema de síntesis de los compuestos monometalados **1a-1c**. Condiciones de reacción: i) $\text{Li}_2[\text{PdCl}_4]$, metanol, 70 °C. ii) $\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO})$, rt.

La adición de la base al final de la reacción no es algo meramente arbitrario. López y colaboradores^[221] proponen que la *orto*-paladación de este tipo de iminas, conlleva la formación en disolución de un producto intermedio estable, –en el cual el ligando actúa como un grupo bidentado neutro $[\text{N}, \text{S}]^-$ que

²²¹ C. López, S. Pérez, X. Solans, M. Font-Bardia; *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 650, 258.

requiere de la adición de una base para evolucionar y transformarlo en el compuesto ciclometalado esperado con enlace $\sigma(\text{C}_{sp^2, \text{fenilo}}-\text{H})$.

Experimentalmente se ha corroborado la existencia de este intermedio, y que si la adición de la sal se realiza al mismo tiempo que se añade el ligando, se produce la formación progresiva de paladio metálico y otros productos no deseados que disminuyen notablemente el rendimiento de la reacción.

Tabla 4.3. Cantidades empleadas de cada reactivo.

Compuesto	Ligando		Li ₂ [PdCl ₄]	
	g	mmol	g	mmol
1a	0,12	0,47	0,1	0,40
1b	0,14	0,49	0,1	0,40
1c	0,15	0,47	0,1	0,40

(1a) Rendimiento 83 %. C₁₅H₁₄ClNOPdS (398,22). Análisis CHNS: teórico, C, 45,2; H, 3,5; N, 3,5; S, 8,1; experimental, C, 45,0; H, 3,4; N, 3,4; S, 8,0. IR (KBr, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1603 (C=N). IR (Nujol, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 315 (Pd-Cl_t *trans*-N). ¹H RMN (250 MHz, DMSO-*d*₆, 298 K): δ_{H} (ppm): 2,75 (s, 3H, SCH₃); 3,80 (s, 3H, OCH₃); 6,71 (dd, 1H, H3); 7,11 (d, 1H, H5, ⁴J(H5H3) = 2,7 Hz); 7,44 (t, 1H, H11); 7,53(d, 1H, H2, ³J(H2H3) = 8,8 Hz); 7,55 (t, 1H, H10, ³J(H10H11) = 8,0 Hz); 7,83 (d, 1H, H9, ³J(H9H10) = 7,9 Hz); 7,98 (d, 1H, H12, ³J(H11H12) = 8,4 Hz); 9,12 (s, 1H, HC=N).

(1b) Rendimiento 77 %. C₁₆H₁₆ClNO₂PdS (428,24). Análisis CHNS: teórico, C, 44,9; H, 3,8; N, 3,3; S, 7,5; experimental, C, 45,1; H, 3,8; N, 3,2; S, 7,4. IR (KBr, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1585 (C=N). IR (Nujol, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 332 (Pd-Cl_t *trans*-N). ¹H RMN (250 MHz, CDCl₃, 298 K): δ_{H} (ppm): 2,77 (s, 3H, SCH₃); 3,80 (s, 3H, OCH₃); 3,89 (s, 3H, OCH₃); 6,06 (d, 1H, H3, ⁴J(H3H5) = 2,1 Hz); 7,03 (d, 1H, H5, ⁴J(H5H3) = 2,1 Hz); 7,27 (t, 1H, H11); 7,39 (t, 1H, H10); 7,51 (d, 1H, H9, ³J(H9H10) = 7,8 Hz); 7,61 (d, 1H, H12, ³J(H11H12) = 8,2 Hz); 8,77 (s, 1H, HC=N).

(1c) Rendimiento 82 %. C₁₇H₁₈ClNO₃PdS (458,27). Análisis CHNS: teórico, C, 44,6; H, 4,0; N, 3,1; S, 7,0; experimental, C, 44,5; H, 3,9; N, 3,2; S, 7,1. IR (KBr, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1606 (C=N). IR (Nujol, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 333 (Pd-Cl_t *trans*-N). ¹H RMN (250 MHz, CDCl₃, 298 K): δ_{H} (ppm): 2,76 (s, 3H, SCH₃); 3,77 (s, 3H, OCH₃); 3,95 (s, 3H, OCH₃); 4,02 (s, 3H, OCH₃); 7,15 (s, 1H, H5); 7,30 (t, 1H, H11); 7,42 (t, 1H, H10, ³J(H10H11) = 7,2 Hz); 7,54 (d, 1H, H9, ³J(H9H10) = 7,7 Hz); 7,64 (d, 1H, H12, ³J(H12H11) = 8,3 Hz); 8,73 (s, 1H, HC=N).

4.3.2 Caracterización de los complejos mononucleares 1a-1c

4.3.2.1 Análisis Elemental

Los análisis elementales de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre de los derivados monometalados de las iminas (*E*)-*N*-(*R*-metoxibenciliden)-2-metiltioanilina donde, R = 4-OMe (**a**), 2,4-(OMe)₂ (**b**) y 2,3,4-(OMe)₃ (**c**) están de acuerdo con las fórmulas propuestas.

4.3.2.2 Espectroscopia Infrarroja

El análisis de los espectros de infrarrojo de los complejos ciclopaladados **1a-1c**, ha permitido elucidar por un lado, el modo de coordinación del átomo de nitrógeno al átomo metálico; y por otro, el modo de coordinación del ligando cloro a partir del análisis de las absorciones atribuibles a las vibraciones de tensión respectivas de cada uno de ellos.

Tabla 4.4. Datos de infrarrojo en cm⁻¹ de los complejos monometalados Cl_t **1a-1c**. El valor representado entre paréntesis corresponde a la diferencia entre números de onda respecto a la señal de la imina libre y su derivado metalado. $\Delta\bar{\nu} = \bar{\nu}_{\text{complejo}} - \bar{\nu}_{\text{ligando}}$.

	ν (C=N)	ν (Pd-Cl _t <i>trans</i> -N)
a ^a	1626	-
1a ^{a,b}	1603 (-23)	315
b ^a	1601	-
1b ^{a,b}	1585 (-16)	332
c ^a	1623	-
1c ^{a,b}	1606 (-17)	333

^a Espectro de IR registrado en pastilla de KBr. ^b Espectro de IR registrado en gel de nujol.

Así, los espectros de infrarrojo de los compuestos metalados estudiados en el presente capítulo presentan una banda, generalmente intensa en el intervalo de 1600-1630 cm⁻¹, debida a la vibración de tensión de enlace C=N. Tal y como puede observarse en la **Tabla 4.4**, los complejos metalados muestran un desplazamiento de esta banda –de entre 15-35 cm⁻¹– hacia frecuencias menores respecto a la tensión del mismo grupo en la imina libre, lo que indica que el nitrógeno se encuentra enlazado al metal a través del par electrónico libre.

En lo que se refiere a las vibraciones de tensión del enlace Pd-Cl –que según la bibliografía para complejos plano-cuadrados de paladio(II) se encuentran entre 200-350 cm^{-1} para iminas paladadas–, los complejos **1a-1c** presentan en esta región una única banda localizada en torno a 315-330 cm^{-1} , que se atribuye a la vibración de tensión $\nu(\text{Pd-Cl})_t$ *trans* al nitrógeno.

4.3.2.3 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear

La caracterización por RMN de ^1H de los complejos con ligando cloro terminal en dimetilsulfóxido y cloroformo deuterados, condujo a los sistemas de señales esperados de acuerdo con las estructuras propuestas para los complejos **1a-1c** representados en la **Figura 4.7**.

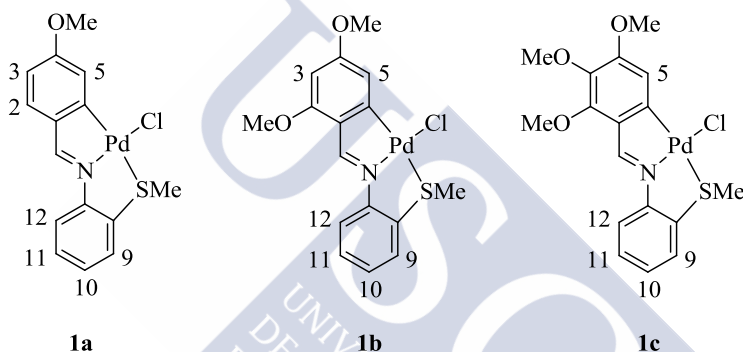


Figura 4.7. Complejos monometalados **1a-1c**. Numeración de átomos.

El rasgo más destacable del espectro de RMN de protón de los derivados **1a-1c** es el desapantallamiento de la señal del protón imínico en comparación con la correspondiente a la de la base de Schiff libre. Este comportamiento se ha observado con anterioridad en otros compuestos ciclopaladados [C,N,S].^[222-224]

La activación del enlace C-H, que conduce a la formación del metalaciclo, se constata por la variación en la integración y multiplicidad de las señales de los protones en la zona aromática. Así, la pérdida de la señal correspondiente al protón H6 y la disminución de la multiplicidad de la señal del protón H5 por formación del enlace $\sigma(\text{M-C})$, ponen de manifiesto la formación de la especie *orto*-metalada.

²²² F. Basuli, P. Chattopadhyay, C. Sinha; *Polyhedron*, **1996**, 15, 2439.

²²³ J. Albert, J. Granell; *Trends Organomet. Chem.*, **1999**, 3, 99.

²²⁴ C. López, S. Pérez, X. Solans, M. Font-Bardia; *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 650, 258.

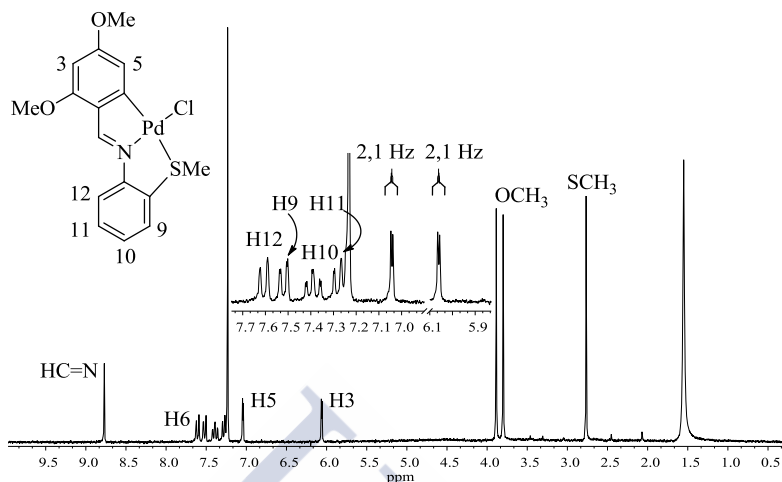
Tabla 4.5. Desplazamientos químicos en ppm de los derivados ciclotmetalados **1a-1c**. La multiplicidad se indica entre paréntesis. El valor entre paréntesis corresponde a la diferencia de desplazamiento en ppm con respecto a la señal análoga en la imina libre. $\Delta\delta = \delta_{\text{complejo}} - \delta_{\text{ligando}}$.

¹ H RMN	$\delta_{\text{H}}(\text{SCH}_3)$	$\delta_{\text{H}}(\text{OCH}_3)$	$\delta_{\text{H}}(\text{H3})$	$\delta_{\text{H}}(\text{H5})$	$\delta_{\text{H}}(\text{H6})$	$\delta_{\text{H}}(\text{HC=N})$
a ^a	2,37 (s)	3,82 (s)	7,07 (da)	7,07 (da)	7,88 (da)	8,44 (s)
1a ^a	2,75 (s)	3,80 (s)	6,71 (dd) (-0,36)	7,11 (d) (+0,04)	-	9,12 (s) (+0,68)
b ^b	2,42 (s)	3,82 (s) 3,84 (s)	6,43 (d)	6,56 (dd)	8,19 (d)	8,73 (s)
1b ^b	2,77 (s)	3,80 (s) 3,89 (s)	6,06 (d) (-0,37)	7,03 (d) (+0,47)	-	8,77 (s) (+0,04)
c ^b	2,43 (s)	3,87 (s) 3,90 (s) 3,94 (s)	-	6,96 (d)	7,97 (d)	8,65 (s)
1c ^b	2,76 (s)	3,77 (s) 3,95 (s) 4,02 (s)	-	7,15 (s) (+0,19)	-	8,73 (s) (+0,08)

^a Espectro de RMN de ¹H registrado en 250 MHz, DMSO-*d*₆, 298 K. Espectro de RMN de ¹H registrado en 250 MHz, CDCl₃, 298 K.

Para los tres complejos puede observarse que la señal del grupo tiometilo aparece a frecuencias más altas que en el ligando libre, de acuerdo con la presencia del átomo metálico.

También es de notar que, si bien en la mayoría de los casos las señales de los grupos metoxilo aparecen sin gran variación en su posición en el espectro, en el caso del complejo **1c** uno de los singletes aparece más desplazado de los otros dos que con respecto al ligando libre debido a la ciclotmetalación.



Espectro 4.2. Espectro de RMN de ^1H (250 MHz, CDCl_3 , 298 K) del complejo **1b**.

4.3.2.4 Difracción de Rayos X

La estructura cristalina del compuesto **1b** resuelta mediante difracción de Rayos X, confirma los datos espectroscópicos. El empaquetamiento cristalino es el resultado de la unión de moléculas discretas de $[\text{Pd}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{-2,4-OMe-(H)C=N(C}_6\text{H}_4\text{-2-SMe)}\}\text{Cl}]$ por fuerzas de van der Waals.

La **Figura 4.8** muestra el diagrama ORTEP del compuesto **1b**, en el cual, para facilitar su visualización, se han omitido los átomos de hidrógeno. Los distintos datos cristalográficos y detalles del refinamiento de la estructura se recogen en la **Tabla 4.6**, mientras que las distancias de enlace y los ángulos más representativos de la misma están recopilados en la **Tabla 4.7**.

Este complejo **1b** cristaliza en el sistema monoclinico, grupo espacial $P2_1/c$, con un número de moléculas por celda unidad $Z = 4$. Es importante destacar que la estructura del complejo monometalado **1b** presenta además, una mezcla (1:1) de dos enantiómeros ambos representados en la **Figura 4.9**.

Tabla 4.6. Datos cristalográficos de la estructura cristalina del complejo **1b**.

Fórmula empírica	C ₁₆ H ₁₆ ClNO ₂ PdS
Masa molecular (g·mol ⁻¹)	428,21
Temperatura (K)	293(2)
Longitud de onda (Å)	0,71069
Sistema cristalino	Monocínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Dimensiones de la celda unidad	
<i>a</i> (Å)	7,766(5)
<i>b</i> (Å)	18,473(5)
<i>c</i> (Å)	10,996(5)
α (°)	90,000(5)
β (°)	90,316(5)
γ (°)	90,000(5)
Volumen (Å ³)	1577,5(13)
<i>Z</i>	4
Densidad calculada (Mg·m ⁻³)	1,803
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	1,483
<i>F</i> ₀₀₀	856
Tamaño del cristal (mm ³)	0,12 x 0,12 x 0,10
Rango de θ (°)	2,16 a 30,51
Intervalo de índices de Miller	-11< <i>h</i> <10, -26< <i>k</i> <26, -15< <i>l</i> <15
Reflexiones medidas	35247
Reflexiones independientes	4817 [<i>R</i> _{int} = 0,0418]
Datos / restricciones/ parámetros	4817/ 0 / 203
Calidad del ajuste sobre <i>F</i> ²	1,046
Índices <i>R</i> finales [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> _I = 0,0262, <i>wR</i> ₂ = 0,0585
Índices <i>R</i> (todos los datos)	<i>R</i> _I = 0,0360, <i>wR</i> ₂ = 0,0621

Tal y como puede apreciarse en la **Figura 4.8**, cada molécula contiene un sistema de cuatro anillos fusionados constituido por un lado por un anillo arilo que comparte un enlace C-C con el anillo quelato, formado por coordinación de dos heteroátomos (N y S) al paladio, y por el otro lado un paladaciclo de cinco miembros adosado a otro anillo fenílico.

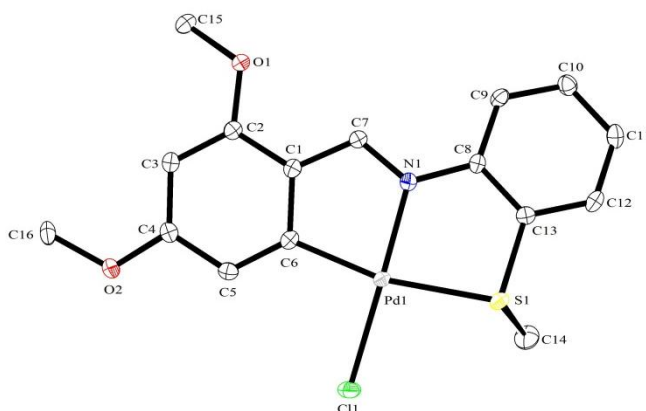


Figura 4.8. Diagrama ORTEP del compuesto **1b** con la numeración de los átomos.

Acorde con otros compuestos análogos, la resolución de la estructura cristalina ha permitido constatar que el átomo de Pd(II) presenta una geometría plano-cuadrada ligeramente distorsionada y está unido a un átomo de cloro, a un átomo de azufre, al átomo de nitrógeno imínico y al átomo de carbono del anillo fenilo.

Tal y como recoge la **Tabla 4.7**, los ángulos en la esfera de coordinación del paladio varían entre 82,19(8)-96,49(7)°, siendo los valores cercanos al esperado (90°). Los ángulos más pequeños corresponden al ligando tridentado.

Tabla 4.7. Principales distancias (Å) y ángulos de enlace (°) del complejo **1b**.

Distancias de enlace (Å)

Pd1-C6	1,994(2)	S1-C13	1,782(2)	C8-C13	1,407(3)
Pd1-Cl1	2,303(13)	S1-C14	1,808(2)	C1-C6	1,423(3)
Pd1-N1	2,002(2)	N1-C7	1,307(3)	C2-O1	1,354(3)
Pd1-S1	2,362(9)	N1-C8	1,414(3)	O1-C15	1,433(2)

Ángulos de enlace (°)

Pd1-N1-C7	115,04(14)	Pd1-N1-C8	120,19(13)	N1-C7-C1	115,90(19)
S1-Pd1-Cl1	96,45(3)	Pd1-S1-C13	96,26(7)	C6-C1-C7	116,20(18)
C6-Pd1-Cl1	96,49(7)	N1-Pd1-S1	85,14(5)	C12-C13-S1	119,41(16)
Pd1-C6-C1	110,57(14)	N1-C8-C13	117,41(18)	C9-C8-N1	124,09(18)
C6-Pd1-N1	82,19(8)	C8-C13-S1	120,00(16)	C8-N1-C7	124,73(18)

Las distancias de enlace [$\text{Pd}(1)\text{-C}(6) = 1,994(2) \text{ \AA}$] y [$\text{Pd}(1)\text{-N}(1) = 2,002(2) \text{ \AA}$] son similares a los datos encontrados en otros complejos ciclometalados descritos en la bibliografía. Cabe destacar que la longitud observada para el enlace [$\text{Pd}(1)\text{-S}(1) = 2,362(9) \text{ \AA}$] –ligeramente mayor de lo esperado– puede ser debida a la naturaleza sp^2 del carbono metalado en posición *trans* al mismo.

Tal y como se representa en la **Figura 4.9**, el complejo **1b** exhibe interacciones intermoleculares débiles $\text{C}(11)\text{-H}(11)\cdots\text{Cl}(1)$ que se establecen a las siguientes distancias $d_{\text{H}(11)\cdots\text{Cl}(1)} = 2,940 \text{ \AA}$ y $d_{\text{C}(11)\cdots\text{Cl}(1)} = 3,526 \text{ \AA}$.

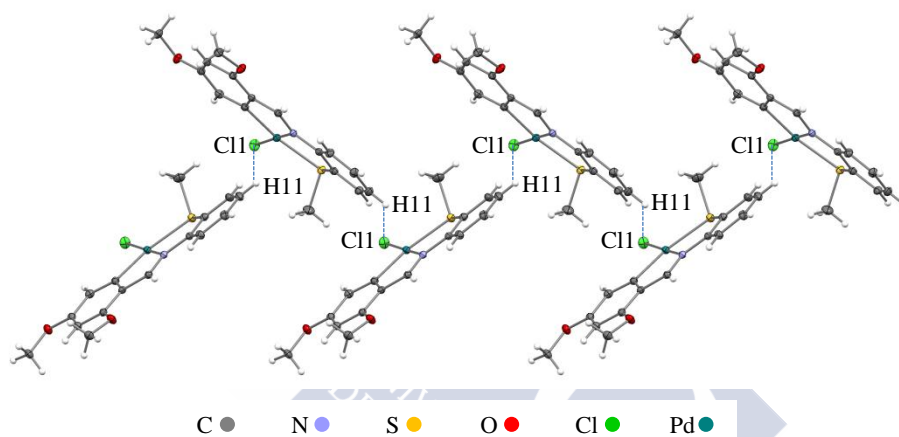


Figura 4.9. Vista parcial del empaquetamiento cristalino del compuesto **1b**. Obsérvese que la interacción intermolecular $\text{C}(11)\text{-H}(11)\cdots\text{Cl}(1)$ se muestra con una línea discontinua.

4.4 Reactividad de los compuestos **1a-1c** frente a bases de Lewis y metaloligandos

La estructura de los compuestos **1a-1c** permite, si se emplean los reactivos adecuados, hacer reaccionar selectivamente el enlace Pd-Cl . De este modo, cuando estos complejos sufren reacciones de adición de ligandos difosfina se forman compuestos en los que uno de los átomos de fósforo de la difosfina queda libre. Estos compuestos pueden actuar como potenciales metaloligandos [*P*] abriéndose la posibilidad de formar compuestos homo- o heterodinucleares. Incluso en algunos casos, dependiendo de la naturaleza del segundo metal, existe la posibilidad de que estos metaloligandos actúen como [*P,S*] si en las condiciones de dichas reacciones se favorece la excisión del enlace S-Pd . Sin embargo, en estos complejos queda patente la estabilidad de los metalociclos [*C,N,S*] salvo cuando la base de Lewis actúa como quelato.

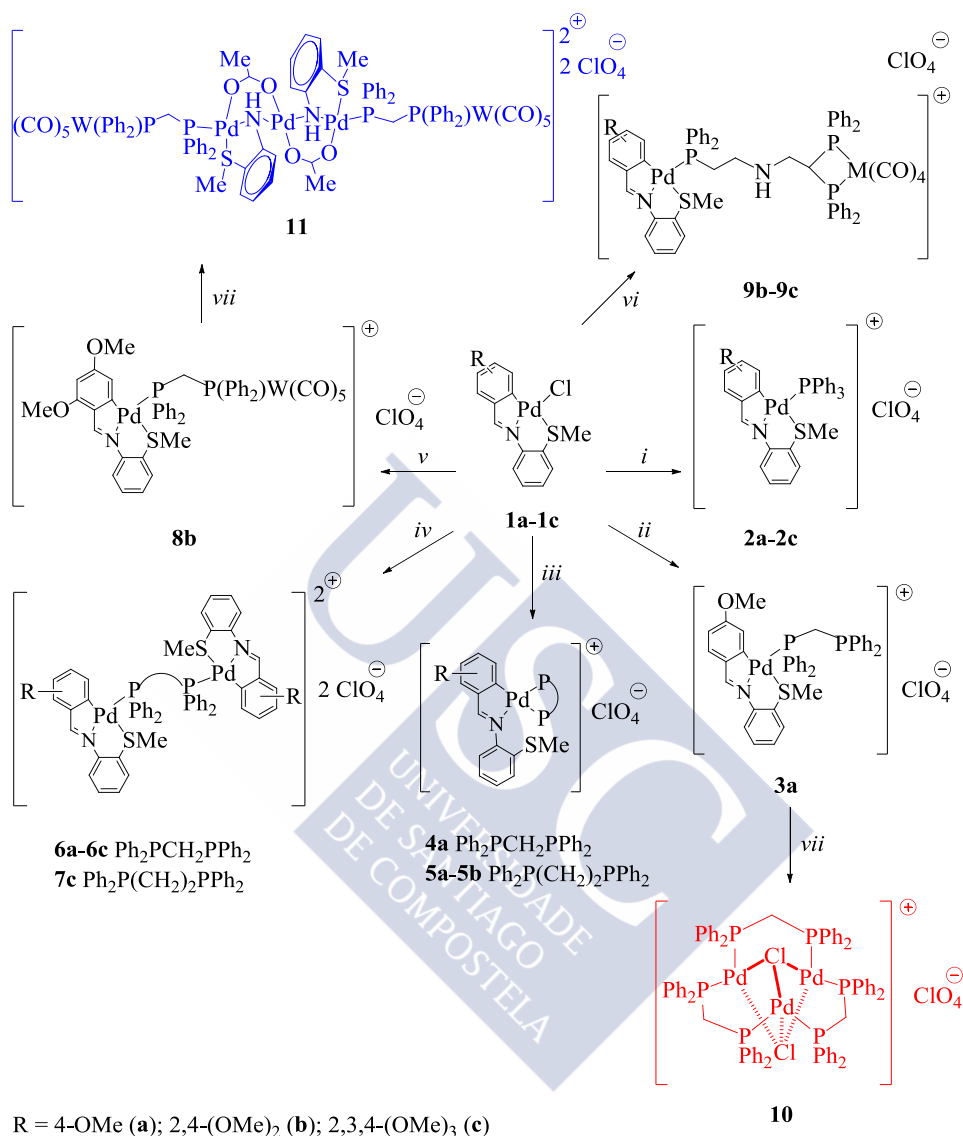


Figura 4.10. Esquema de reactividad de los compuestos **2a-9c**. Condiciones de reacción: i) PPh_3 en relación molar **1a-1c**: fosfina (1:1), AgClO_4 en relación estequiométrica, acetona, rt., 24 h. ii) dppe en relación molar **1a**: fosfina (1:1), AgClO_4 en relación estequiométrica, acetona, rt., 24 h. iii) dppe o dppe en relación molar **1a-1b**: fosfina (1:1), AgClO_4 en relación molar 1:1, acetona, rt., 24 h. iv) dppe o dppe en relación molar **1a-1c**: fosfina (1:0,5), AgClO_4 en relación estequiométrica, acetona, rt., 24 h. v) $[(\text{WRL})-\text{P}]$ en relación molar **1b**: metaloligando (1:1), AgClO_4 en relación estequiométrica, acetona, rt., 4 h. vi) $[(\text{MR}'\text{L})-\text{P},\text{P}]$ M = W (**9b**), Mo (**9c**) en relación molar **1b-1c**: metaloligando (1:1), AgClO_4 en relación estequiométrica, acetona, rt., 4 h. vii) recristalización en cloroformo.

Otra posible vía de formación de compuestos heterodinucleares es la adición de un metaloligando previamente sintetizado –con un segundo átomo metálico diferente al paladio– sobre el complejo ciclometalado **1a-1c**.

Con todo, a fin de procurar un entendimiento sobre el comportamiento de estos complejos, en este apartado se describirá la reactividad de los complejos **1a-1c** con bases de Lewis monodentadas y bidentadas las cuales pueden actuar a su vez como ligandos quelato; así como con metaloligandos de wolframio y molibdeno –previamente sintetizados– tal y como se muestra esquematizado en la **Figura 4.10**.

4.4.1 Síntesis de precursores de compuestos heterodinucleares

Para la obtención de los complejos heterodinucleares **8b**, **9b-9c**, es necesaria la síntesis de los metaloligandos $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{Ph}_2)\text{W}(\text{CO})_5$ ^[225,226] y $[\text{M}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2\text{PC}(-\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)\text{PPh}_2\}-P,P]$, $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$, y del compuesto $[\text{M}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2\text{PC}(=\text{CH}_2)\text{PPh}_2\}-P,P]$.

De aquí en adelante, para mayor simplicidad, se empleará en algunos casos la siguiente nomenclatura para hacer referencia a los mencionados compuestos:



$\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{Ph}_2)\text{W}(\text{CO})_5$ se preparó utilizando las condiciones descritas en la bibliografía.^[225,226]

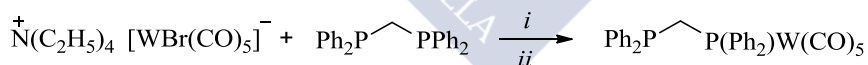


Figura 4.11. Esquema de síntesis de $[(\text{WRL})-P]$. Condiciones de reacción: i) CH_2Cl_2 , $\text{Et}_3\text{O}\cdot\text{BF}_4$ (1 M), 30 min. ii) Diclorometano:metanol (50 % v/v).

En un balón Schlenk de 50 mL y bajo atmósfera de nitrógeno se disuelven en 30 cm^3 de diclorometano, 1,1 g (2 mmol) de $\text{NEt}_4[\text{WBr}(\text{CO})_5]$ y 0,9 g (2,4 mmol) de dppm .[†] Sobre esta disolución, se añaden gota a gota, 4 cm^3 de una disolución de $\text{Et}_3\text{O}\cdot\text{BF}_4$ 1 M. La mezcla se agita durante 30 minutos. Pasado ese tiempo, se filtra por gravedad y se evapora el disolvente a vacío. El residuo se

²²⁵ R. Keiter, D. Shah; *Inorg. Chem.*, **1972**, 11, 191.

²²⁶ S. Grim, R. Barth, J. Mitchell, J. Del Gaudio; *Inorg. Chem.*, **1977**, 16, 1776.

[†] $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$.

extrae en caliente con 30 cm³ de diclorometano y 30 cm³ de metanol. Se reduce el volumen hasta que se produce un precipitado blanco que se filtra a vacío, se lava con metanol y se seca obteniéndose el producto puro con un rendimiento del 70 %.

Ph₂PCH₂P(Ph₂)W(CO)₅. Rendimiento 70 %. C₃₀H₂₂O₅P₂W (708,28). ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ_H (ppm): 3,29 (dd, 1H, CH₂, ²J(HP) = 2,3 Hz, ²J(HP) = 6,3 Hz); 3,60 (dd, 1H, CH₂, ²J(HP) = 7,3 Hz, ²J(HP) = 11,5 Hz); 7,31-7,47 (m, 20H, -Ph). ³¹P RMN (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ_P (ppm): -27,45 (d, ²J_{P-P} = 105,5 Hz); 7,31 (d, ²J_{P-P} = 105,5 Hz).

Los compuestos [M(CO)₄(Ph₂PC(=CH₂)PPh₂)-P,P], M = Mo, W; se preparan bajo atmósfera de nitrógeno mediante reflujo del correspondiente hexacarbonilo y vddp[†] en 40 cm³ de n-decano previamente desoxigenado. La reacción se deja a reflujo durante 1 hora –para [Mo(CO)₄(vddp)]– o 3 horas –para [W(CO)₄(vddp)]–. Pasado ese tiempo se enfría hasta temperatura ambiente y se decanta el n-decano. El sólido obtenido se lava con hexano caliente entre 60 y 80 °C. Finalmente, se purifica por recrystalización en CH₂Cl₂/MeOH, dando lugar a un sólido amarillo para ambos casos.

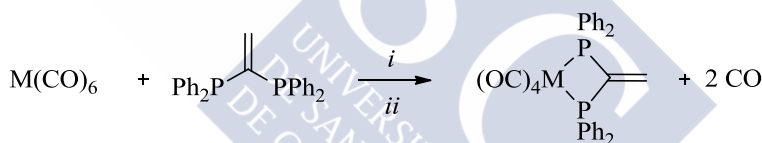


Figura 4.12. Esquema de síntesis de los compuestos [(MRL)-P,P]. Condiciones de reacción: i) n-decano, 180 °C, 1-3 h. ii) Diclorometano:metanol (50 % v/v).

Tabla 4.7. Cantidades empleadas de cada reactivo.

Compuesto	M(CO) ₆		vddp	
	g	mmol	g	mmol
Mo(CO) ₄ (vddp)	0,61	2,30	0,87	2,19
W(CO) ₄ (vddp)	2,14	6,10	2,30	5,80

[Mo(CO)₄(Ph₂PC(=CH₂)PPh₂)-P,P]. Rendimiento 77 %. C₃₀H₂₂MoO₄P₂ (604,40). ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ_H (ppm): 5,62 (ta, 2H, PC(=CH₂)P, N(HP) = 51 Hz); 7,36-7,45 (m, 20H, -Ph). ³¹P RMN (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ_P (ppm): 28,62 (s).

[W(CO)₄(Ph₂PC(=CH₂)PPh₂)-P,P]. Rendimiento 60 %. C₃₀H₂₂O₄P₂W (692,28). ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ_H (ppm): 5,55 (ta, 2H,

[†] Ph₂PC(=CH₂)PPh₂.

PC(=CH₂)P, *N*(HP) = 49,5 Hz); 7,42-7,56 (m, 20H, -Ph). ³¹P RMN (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ_P (ppm): 5,45 (s).

El carácter electrofílico del doble enlace C=C en los complejos sintetizados $-\text{[M(CO)}_4\text{(vddp)]}$ donde, M = Mo, W— permite llevar a cabo adiciones nucleófilas —tipo adición de *Michael*— con aminas primarias, que además contienen uno o varios átomos donadores libres, según el mecanismo propuesto en la **Figura 4.13**.

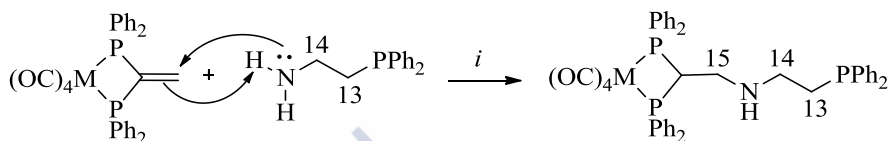


Figura 4.13. Esquema de reactividad de los compuestos de molibdeno y wolframio de fórmula molecular $[\text{M(CO)}_4(\text{Ph}_2\text{PC(=CH}_2\text{)PPh}_2)\text{-P,P}]$. Condiciones de reacción: i) THF seco, 90 °C, 8 horas.

Tal como se indica en la **Figura 4.13**, los metaloligandos de fórmula estructural $[\text{M(CO)}_4(\text{Ph}_2\text{PC(-CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)\text{PPh}_2)\text{-P,P}]$, M = Mo, W; se prepararon bajo atmósfera inerte por adición de 2-(difenilfosfina)etilamina[†] sobre una disolución del complejo precursor correspondiente en 20 cm³ de tetrahidrofurano seco. La reacción se deja en agitación durante 8 horas a 90 °C. Transcurrido ese tiempo, se elimina el disolvente a vacío obteniéndose un aceite amarillo.

Tabla 4.8. Cantidades utilizadas en la obtención de los metaloligandos.

Compuesto	[(MR'L)-P,P]			Aminofosfina	
		g	mmol	g	mmol
[(MoR'L)-P,P]	[(MoRL)-P,P]	0,10	0,17	0,04	0,17
[(WR'L)-P,P]	[(WRL)-P,P]	0,10	0,14	0,03	0,14

$[\text{Mo(CO)}_4(\text{Ph}_2\text{PC(-CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)\text{PPh}_2)\text{-P,P}]$. Rendimiento 80 %. C₄₄H₃₆MoNO₄P₃ (833,66). ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ_H (ppm): 1,98 (t, 2H, CH₂); 2,3-2,6 (m, 4H, -CH₂CH₂-); 4,6 (m, 1H, PC(H)P); 7,2-7,9 (m, 30H, -Ph). ³¹P RMN (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ_P (ppm): 42,32 (s); -22,30 (s).

$[\text{W(CO)}_4(\text{Ph}_2\text{PC(-CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)\text{PPh}_2)\text{-P,P}]$. Rendimiento 72 %. C₄₄H₃₈NO₄P₃W (921,54). ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ_H (ppm): 1,97 (t, 2H, CH₂); 2,30 (m, 2H, -CH₂CH₂-); 2,51 (m, 2H, -CH₂CH₂-); 4,82 (m, 1H,

[†] NH₂CH₂CH₂PPh₂.

PC(H)P); 6,8-7,7 (m, 30H, -Ph). ^{31}P RMN (400 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ_{P} (ppm): 28,52 (s); -20,17 (s).

4.4.2 Caracterización de precursores de compuestos heterodinucleares

La caracterización de los compuestos sintetizados, se ha llevado a cabo por comparación de los desplazamientos químicos de protón y fósforo de los mismos con su respectiva base de Lewis precursora libre.

4.4.2.1 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear

Entre los desplazamientos químicos en el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ del metaloligando **Ph₂PCH₂P(Ph₂)W(CO)₅**, destaca principalmente el fuerte desapantallamiento que experimenta el fósforo unido al wolframio respecto a la difosfina libre. Así mismo, en el espectro de RMN de ^1H del metaloligando la señal del grupo metileno $-\text{CH}_2-$, aparece como un doblete de dobletes *ca.* 3,29 ppm y 3,60 ppm en una región claramente más desapantallada, probablemente debido a posibles interacciones y a la rigidez de la molécula.

Tabla 4.9. Desplazamientos químicos seleccionados en ppm del metaloligando [(WRL)-P] y de su difosfina precursora. La multiplicidad de las señales se indica entre paréntesis. El valor entre paréntesis corresponde a la diferencia de desplazamiento en ppm entre ellos.

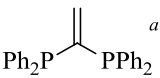
RMN	$\delta_{\text{H}}(\text{CH}_2)$	$\delta_{\text{P}}(\text{P}^1)$	$\delta_{\text{P}}(\text{P}^2)$
$\text{Ph}_2\text{P} \begin{array}{c} \diagup \\ 1 \end{array} \text{---} \text{P} \begin{array}{c} \diagdown \\ 2 \end{array} \text{Ph}_2$	1,56 (m)	-24,3 (s)	
$\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{Ph}_2)\text{W}(\text{CO})_5$	3,29 (dd) 3,60 (dd)	-27,5 (d) (-3,2)	7,3 (d) (+31,6)

^a Espectro de RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ registrado en 400 MHz, CDCl_3 , 298 K.

En el espectro de RMN de ^1H de los compuestos **[M(CO)₄(Ph₂PC(=CH₂)PPh₂)-P,P]**, M = Mo, W; hay un sistema de espín AA'XX' correspondiente al fragmento PC(=CH₂)P, que da lugar a un triplete aparente centrado a 5,55 ppm ($N = 49,5$ Hz) para M = W y a 5,62 ppm ($N = 51$ Hz) para M = Mo. Este hecho ya ha sido observado con anterioridad en otros compuestos descritos por el grupo de investigación.

En relación con los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$, la equivalencia química de los dos átomos de fósforo en ambos metaloligandos conduce a una señal singlete en torno a 28,62 (s) para M = Mo y a 5,45 ppm para M = W.

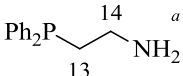
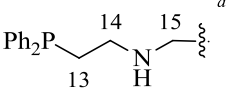
Tabla 4.10. Desplazamientos químicos seleccionados en ppm de los compuestos [(MRL)-P,P], M = Mo, W y de su difosfina precursora. La multiplicidad de las señales se indica entre paréntesis. El valor entre paréntesis corresponde a la diferencia de desplazamiento en ppm entre ellos.

RMN	$\delta_H(\text{CH}_2)$	$\delta_P(\text{P})$
	2,81 (s)	-5,6 (s)
[M(CO) ₄ (Ph ₂ PC(=CH ₂)PPh ₂)-P,P] ^a	M = Mo, 5,62 (ta)	28,62 (s) (+34,22)
	M = W, 5,55 (ta)	5,45 (s) (+11,05)

^a Espectro de RMN de ¹H y ³¹P-{¹H} registrado en 400 MHz, CDCl₃, 298 K.

Por lo que respecta a los **metaloligandos** [M(CO)₄{Ph₂PC(-CH₂NHCH₂CH₂PPh₂)PPh₂}-P,P], M = Mo, W, el espectro de RMN de protón muestra tres señales asignables a los protones de los grupos metileno –uno de ellos formado mediante la adición nucleófila sobre el enlace C=C-. Entre ellas destacan principalmente las de los protones CH₂¹³ y CH₂¹⁴, que experimentan un apantallamiento de *ca.* 0,30 ppm respecto a la 2-(difenilfosfina)etilamina.

Tabla 4.11. Desplazamientos químicos seleccionados en ppm de los metaloligandos [(MR'L)-P,P], M = Mo, W y de su fosfina precursora. La multiplicidad de las señales se indica entre paréntesis. El valor entre paréntesis corresponde a la diferencia de desplazamiento en ppm entre ellos.

RMN	$\delta_H(\text{CH}_2^{13})$	$\delta_H(\text{CH}_2^{14})$	$\delta_H(\text{CH}_2^{15})$	$\delta_P(\text{P})$
	2,80 (m)	2,20 (m)	-	-24,40 (s)
	2,51 (m)	1,97 (t)	2,30 (m)	M = Mo 42,32 (s) (+66,72)
	(-0,29)	(-0,23)		M = W 28,52 (s) (+52,92)

^a Espectro de RMN de ¹H y ³¹P-{¹H} registrado en 400 MHz, CDCl₃, 298 K.

4.4.3 Síntesis de metaloligandos [P] y compuestos heterodinucleares

Se ha ensayado la reactividad de **1a-1c** (Figura 4.10) tanto con bases de Lewis monodentadas y bidentadas como con los metaloligandos sintetizados en

el apartado 4.3.1. Como base de Lewis monodentada se utilizó trifenilfosfina* y como bidentadas se usaron bis(difenilfosfina)metano† y 1,2-bis(difenilfosfina)etano‡.

Se han obtenido tres tipos de especies diferentes tal y como se observa en la **Figura 4.14**:

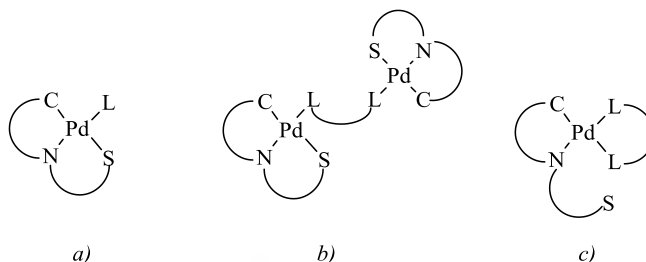


Figura 4.14. Especies obtenidas. Base de Lewis a) terminal; b) puente y c) quelato.

Por un lado se han obtenido complejos dinucleares donde la base de Lewis une dos entidades ciclopaladadas idénticas (**6a-6c**, **7c**) y por otro especies mononucleares en las cuales se mantiene el paladaciclo y se incorpora la base de Lewis como monodentada terminal (**2a-2c**, **3a**) o bidentada quelato (**4a** y **5a-5b**), produciéndose en este último caso la ruptura del enlace S-Pd.

Por otro lado, se han obtenido complejos heteronucleares (**8b** y **9b-9c**) donde los metaloligandos sintetizados que contienen molibdeno o wolframio, se incorporan al complejo ciclometalado **1a-1c** de manera terminal.

Las especies mononucleares **2a-2c** y **3a**, obtenidas al tratar el compuesto *orto*-ciclopaladado correspondiente **1a-1c** con la base de Lewis en relación molar 1:1, se han sintetizado del siguiente modo:

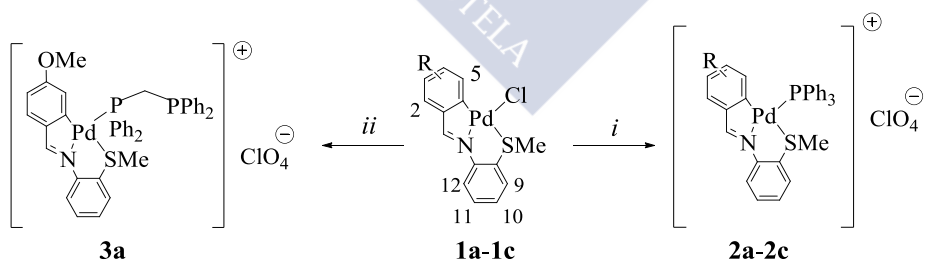


Figura 4.15. Esquema de reactividad de los compuestos **2a-2c** y **3a**. Condiciones de reacción: *i*) PPh_3 en relación molar **1a-1c**: fosfina (1:1), AgClO_4 , acetona, rt., 24 h. *ii*) dppm en relación molar **1a**: fosfina (1:1), AgClO_4 , acetona, rt., 24 h.

* PPh_3

† dppm; $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$.

‡ dppe; $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$.

En un tubo de reacción se prepara una disolución del compuesto con ligando cloro terminal **1a-1c** en 15 cm³ de acetona. Sobre dicha disolución se añade la cantidad adecuada de perclorato de plata hidratado. La mezcla resultante se agita a temperatura ambiente durante 4 horas. El precipitado de AgCl formado, se separa por centrifugación y sobre la disolución restante, se añade la cantidad correspondiente de fosfina. La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 24 horas. Pasado ese tiempo, se elimina el disolvente a vacío, obteniéndose un sólido amarillo **2a-** o un sólido naranja **2b, 2c y 3a-**.

Tabla 4.12. Cantidades utilizadas en la obtención de los derivados **2a-2c** y **3a**.

Compuesto	Compuesto monometalado		Fosfina			AgClO ₄	
		g	mmol		g	mmol	
2a	1a	0,02	0,050	PPh₃	0,013	0,050	0,0104
2b	1b	0,02	0,047	PPh₃	0,012	0,047	0,0097
2c	1c	0,02	0,044	PPh₃	0,011	0,044	0,0091
3a	1a	0,02	0,050	dppm	0,019	0,050	0,0104

(2a) Rendimiento 83 %. C₃₃H₂₉ClNO₅PPdS (724,50). Análisis CHNS: teórico, C, 54,4; H, 3,9; N, 1,8; S, 4,7; experimental, C, 54,7; H, 4,0; N, 1,9; S, 4,4. IR (KBr, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1607 (C=N). ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ_{H} (ppm): 1,92 (s, 3H, SCH₃); 3,20 (s, 3H, OCH₃); 5,95 (dd, 1H, H5, ⁴J(H5P) = 5,5 Hz); 6,61 (dd, 1H, H3, ³J(H3H2) = 8,4 Hz, ⁴J(H3H5) = 2,1 Hz); 6,93-7,80 (m, 15H, PPh₃); 7,86 (d, 1H, H9); 8,06 (d, 1H, H12, ³J(H12H11) = 8,4 Hz); 9,18 (d, 1H, HC=N, ⁴J(HiP) = 8,4 Hz). ³¹P RMN (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ_{P} (ppm): 33,16 (s).

(2b) Rendimiento 77 %. C₃₄H₃₁ClNO₆PPdS (754,53). Análisis CHNS: teórico, C, 54,3; H, 4,0; N, 1,9; S, 4,2; experimental, C, 54,1; H, 4,1; N, 1,9; S, 4,3. IR (KBr, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1589 (C=N). ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ_{H} (ppm): 2,33 (s, 3H, SCH₃); 2,83 (s, 3H, OCH₃); 3,71 (s, 3H, OCH₃); 5,89 (d, 1H, H5, ⁴J(H5P) = 5,5 Hz); 6,80 (d, 1H, H3, ⁴J(H3H5) = 3,2 Hz); 6,95-7,79 (m, 15H, PPh₃); 7,16 (s, 1H, H9, ³J(H9H10) = 8,1 Hz); 7,43 (t, 1H, H11, ³J(H11H12) = 8,3 Hz); 7,81 (t, 1H, H10, ³J(H10H11) = 8,3 Hz); 7,99 (d, 1H, H12, ³J(H12H11) = 8,3 Hz); 9,30 (d, 1H, HC=N, ⁴J(HiP) = 8,2 Hz). ³¹P RMN (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ_{P} (ppm): 41,57 (s).

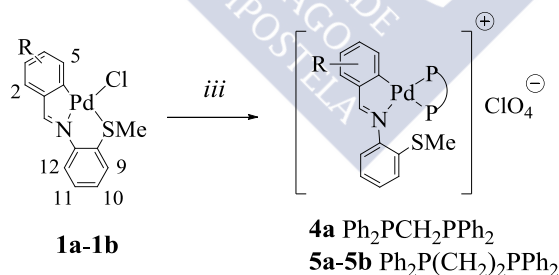
(2c) Rendimiento 84 %. C₃₅H₃₃ClNO₇PPdS (784,55). Análisis CHNS: teórico, C, 53,5; H, 4,1; N, 1,9; S, 4,2; experimental, C, 53,6; H, 4,2; N, 1,8; S, 4,1. IR (KBr, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1584 (C=N). ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ_{H} (ppm): 1,99 (s, 3H, SCH₃); 2,86 (s, 3H, OCH₃); 3,63 (s, 3H, OCH₃); 3,96 (s,

3H, OCH₃); 5,71 (d, 1H, H5, ⁴J(H5P) = 4,1 Hz); 6,94-7,83 (m, 15H, PPh₃); 7,43 (t, 1H, H11, ³J(H11H12) = 7,5 Hz, ³J(H11H10) = 8,4 Hz); 8,22 (d, 1H, H12, ³J(H12H11) = 7,5 Hz); 9,23 (d, 1H, HC=N, ⁴J(HiP) = 7,5 Hz). ³¹P RMN (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ_P (ppm): 40,92 (s).

(**3a**) Rendimiento 78 %. C₄₀H₃₆ClNO₅P₂PdS (846,60). Análisis CHNS: teórico, C, 57,0; H, 4,2; N, 1,6; S, 3,8; experimental, C, 56,8; H, 4,3; N, 1,7; S, 4,3. IR (KBr, $\bar{\nu}$ /cm⁻¹): 1598 (C=N). ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ_H (ppm): 2,07 (s, 3H, SCH₃); 3,22 (s, 3H, OCH₃); 4,19 (ta, 2H, PCH₂P, ²J(HP) = 2,4 Hz); 5,84 (s, 1H, H5); 6,61 (d, 1H, H3, ³J(H2H3) = 7,5 Hz); 7,15 (d, 1H, H9); 7,30-7,80 (m, 20H, PPh₂); H2, H10-H12 (ocultos por la resonancia del sistema aromático de la fosfina); 8,88 (d, 1H, HC=N, ⁴J(HiP) = 8,4 Hz). ³¹P RMN (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ_P (ppm): -23,60 (d, ²J_{P-P} = 51,5 Hz); 31,30 (d, ²J_{P-P} = 51,5 Hz).

Es interesante destacar que a pesar de que *a priori* la base de Lewis -dppm- podría actuar como ligando quelato **4a**, el compuesto iónico resultante **3a** mantiene al ligando base de Schiff coordinado como tridentado [C,N,S] e incorpora la base de Lewis como monodentada terminal.

Cuando la reacción entre el complejo monodentado **1a** y dppm se realiza en relación molar 1:1,5, se obtiene el complejo **4a**, donde la difosfina actúa como bidentado quelato. En las mismas condiciones, la reacción de los compuestos **1a-1b** con la base de Lewis potencialmente quelatante como, 1,2-bis(difenilfosfina)etano da un resultado semejante.



R = 4-OMe (**a**); 2,4-(OMe)₂ (**b**)

Figura 4.16. Esquema de reactividad de los compuestos **4a** y **5a-5b**. Condiciones de reacción: *iii*) dppm o dppe en relación molar **1a-1b**: fosfina (1:1), AgClO₄ en relación molar 1:1, acetona, rt., 24 h.

Para llevar a cabo esta síntesis, se prepara una suspensión del correspondiente complejo ciclometalado **1a-1b** en 15 cm³ de acetona, se le añade la cantidad de AgClO₄ hidratado adecuada. La mezcla resultante se agita a

temperatura ambiente durante 4 horas. Pasado este tiempo, se elimina por centrifugación el precipitado blanco de AgCl formado y se añade sobre la disolución resultante la cantidad de difosfina adecuada en relación molar complejo:difosfina, 1:1. La mezcla se deja reaccionando durante 24 horas a temperatura ambiente. Transcurridas las 24 horas, se elimina el disolvente a vacío y el residuo se recristaliza en diclorometano/n-hexano –para el complejo **4a** (verde)– o se filtra el sólido obtenido y se seca a vacío para el resto de los casos (**5a-5b**, naranjas).

Tabla 4.13. Cantidades utilizadas en la obtención de los derivados **4a** y **5a-5b**.

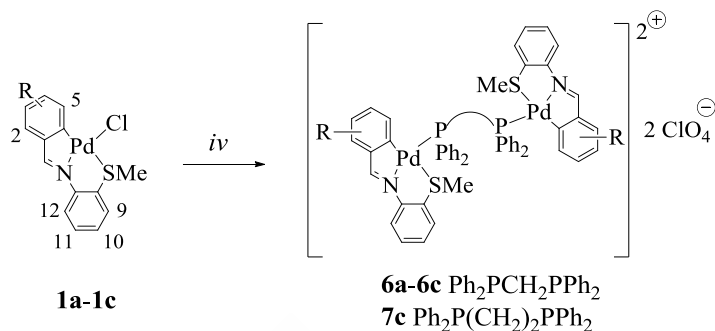
Compuesto	Compuesto monometalado			Fosfina			AgClO ₄	
		g	mmol		g	mmol	g	mmol
4a	1a	0,02	0,050	dppm	0,020	0,075	0,010	0,050
5a	1a	0,02	0,050	dppe	0,019	0,075	0,010	0,050
5b	1b	0,02	0,047	dppe	0,017	0,071	0,010	0,047

(4a) Rendimiento 76 %. C₄₀H₃₆ClNO₅P₂PdS (860,63). Análisis CHNS: teórico, C, 57,2; H, 4,5; N, 1,6; S, 3,7; experimental, C, 57,0; H, 4,5; N, 1,7; S, 3,8. IR (KBr, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1587 (C=N). ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ_{H} (ppm): 2,04 (s, 3H, SCH₃); 3,20 (s, 3H, OCH₃); 4,42 (dd, 2H, PCH₂P); 6,37 (m, 1H, H5); 6,61 (dd, 1H, H3, ³J(H3H2) = 8,2 Hz, ⁴J(H3H5) = 2,3 Hz); 6,65-7,98 (m, 24H, PPh₂, H9-H12); 8,41 (d, 1H, HC=N, ⁴J(HiP) = 6,0 Hz). ³¹P RMN (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ_{P} (ppm): -12,05 (d, ²J_{P-P} = 12,8 Hz); -30,23 (d, ²J_{P-P} = 12,8 Hz).

(5a) Rendimiento 75 %. C₄₁H₃₈ClNO₅P₂PdS (846,60). Análisis CHNS: teórico, C, 56,8; H, 4,3; N, 1,7; S, 3,8; experimental, C, 56,6; H, 4,4; N, 1,7; S, 3,9. IR (KBr, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1595 (C=N). ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ_{H} (ppm): 2,06 (s, 3H, SCH₃); 2,44-2,62 (m, 4H, P(CH₂)₂P); 3,25 (s, 3H, OCH₃); 5,72 (dd, 1H, H5, ⁴J(H5P) = 5,5 Hz); 6,51 (d, 1H, H3, ⁴J(H3H5) = 2,5 Hz); 6,71-7,83 (m, 25H, PPh₂, H2, H9-H12); 8,98 (d, 1H, HC=N, ⁴J(HiP) = 8,2 Hz). ³¹P RMN (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ_{P} (ppm): -10,89 (d, ³J_{P-P} = 12,8 Hz); -35,98 (d, ³J_{P-P} = 12,8 Hz).

(5b) Rendimiento 76 %. C₄₂H₄₀ClNO₆P₂PdS (890,66). Análisis CHNS: teórico, C, 56,6; H, 4,5; N, 1,6; S, 3,6; experimental, C, 56,4; H, 4,6; N, 1,6; S, 3,7. IR (KBr, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1584 (C=N). ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ_{H} (ppm): 2,34 (s, 3H, SCH₃); 2,46-2,60 (m, 4H, P(CH₂)₂P); 3,29 (s, 3H, OCH₃); 3,83 (s, 3H, OCH₃); 6,33 (dd, 1H, H5, ⁴J(H5H3) = 3,2 Hz; ⁴J(H5P) = 5,3 Hz); 6,94 (d, 1H, H3, ⁴J(H3H5) = 3,2 Hz); 7,04-7,09 (m, 2H, H10, H11); 7,30-7,91

(m, 20H, PPh_2); 8,60 (d, 1H, $HC=N$, $^4J(HiP) = 8,3$ Hz). ^{31}P RMN (400 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ_P (ppm): -7,20 (d, $^3J_{P-P} = 20,2$ Hz); -31,64 (d, $^3J_{P-P} = 20,2$ Hz).



R = 4-OMe (**a**); 2,4-(OMe)₂ (**b**); 2,3,4-(OMe)₃ (**c**)

Figura 4.17. Esquema de reactividad de los compuestos **6a-6c** y **7c**. Condiciones de reacción: iv) dppm o dppe en relación molar **1a-1c**: fosfina (1:0,5), $AgClO_4$ en relación estequiométrica, acetona, rt., 24 h.

Cuando la reacción de los complejos **1a-1c** con ligandos bis(difenilfosfina)metano (**6a-6c**) y 1,2-bis(difenilfosfina)etano (**7c**) se realiza en relación molar 1:0,5, ambos ligandos actúan como bidentado puente entre dos unidades metaladas. Así, las especies dinucleares **6a-6c** (naranjas) y **7c** (dorado), fueron obtenidas por el mismo procedimiento que el descrito anteriormente para los complejos **4a**, **5a-5b**.

Tabla 4.14. Cantidades utilizadas en la obtención de los derivados **6a-6c** y **7c**.

Compuesto	Compuesto monometalado			Fosfina			AgClO ₄	
		g	mmol		g	mmol	g	mmol
6a	1a	0,02	0,050	dppm	0,011	0,025	0,010	0,050
6b	1b	0,02	0,047	dppm	0,009	0,024	0,010	0,047
6c	1c	0,02	0,044	dppm	0,008	0,022	0,009	0,044
7c	1c	0,02	0,044	dppe	0,009	0,022	0,009	0,044

(**6a**) Rendimiento 77 %. $C_{55}H_{50}Cl_2N_2O_{10}P_2Pd_2S_2$ (1308,82). Análisis CHNS: teórico, C, 50,5; H, 3,9; N, 2,1; S, 4,9; experimental, C, 50,2; H, 4,0; N, 2,2; S, 5,0. IR (KBr, $\bar{\nu}/cm^{-1}$): 1585 ($C=N$). 1H RMN (400 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ_H (ppm): 2,05 (s, 3H, SCH_3); 3,38 (s, 3H, OCH_3); 3,79 (t, 2H, PCH_2P , $^2J(HP) = 10$ Hz); 6,46 (t, 1H, H5); 6,72 (dd, 1H, H3, $^3J(H3H2) = 7,9$ Hz, $^4J(H3H5) = 2,3$ Hz); H2, H9-H12 (ocultos por la resonancia del sistema aromático de la fosfina); 8,70 (d, 1H, $HC=N$, $^4J(HiP) = 8,1$ Hz). ^{31}P RMN (400 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ_P (ppm): 21,6 (s).

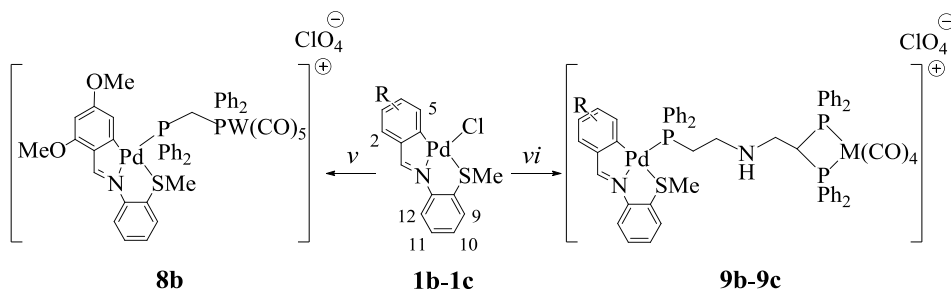
(**6b**) Rendimiento 81 %. $C_{57}H_{54}Cl_2N_2O_{12}P_2Pd_2S_2$ (1368,87). Análisis CHNS: teórico, C, 50,0; H, 4,0; N, 2,1; S, 4,7; experimental, C, 49,9; H, 3,9; N, 2,2; S, 4,8. IR (KBr, $\bar{\nu}/cm^{-1}$): 1588 (C=N). 1H RMN (400 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ_H (ppm): 2,07 (s, 3H, SCH_3); 2,88 (s, 3H, OCH_3); 3,74 (s, 3H, OCH_3); 4,02 (t, 2H, PCH_2P , $^2J(HP) = 10$ Hz); 5,86 (d, 1H, H5, $^4J(H5H3) = 3,0$ Hz); 7,00 (d, 1H, H3, $^4J(H3H5) = 3,0$ Hz); 7,43 (t, 1H, H11); 7,99 (d, 1H, H12); H9, H10 (ocultos por la resonancia del sistema aromático de la fosfina); 9,29 (sa, 1H, $HC=N$). ^{31}P RMN (400 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ_P (ppm): 30,70 (s).

(**6c**) Rendimiento 83 %. $C_{59}H_{58}Cl_2N_2O_{14}P_2Pd_2S_2$ (1428,92). Análisis CHNS: teórico, C, 49,6; H, 4,1; N, 2,0; S, 4,5; experimental, C, 49,7; H, 4,1; N, 2,0; S, 4,4. IR (KBr, $\bar{\nu}/cm^{-1}$): 1586 (C=N). 1H RMN (400 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ_H (ppm): 2,03 (s, 3H, SCH_3); 2,96 (s, 3H, OCH_3); 3,86 (s, 3H, OCH_3); 3,95 (s, 3H, OCH_3); 5,74 (sa, 1H, H5); H9-H12 (ocultos por la resonancia del sistema aromático de la fosfina); 8,93 (sa, 1H, $HC=N$). ^{31}P RMN (400 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ_P (ppm): 40,44 (s).

(**7c**) Rendimiento 80 %. $C_{60}H_{60}Cl_2N_2O_{14}P_2Pd_2S_2$ (1442,95). Análisis CHNS: teórico, C, 49,9; H, 4,2; N, 1,9; S, 4,4; experimental, C, 49,7; H, 4,2; N, 2,0; S, 4,5. IR (KBr, $\bar{\nu}/cm^{-1}$): 1587 (C=N). 1H RMN (400 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ_H (ppm): 2,10 (s, 3H, SCH_3); 2,85 (sa, 4H, $P(CH_2)_2P$); 2,91 (s, 3H, OCH_3); 3,90 (s, 3H, OCH_3); 3,99 (s, 3H, OCH_3); 5,66 (d, 1H, H5, $^4J(H5P) = 5,5$ Hz); 6,81 (t, 1H, H10, $^3J(H10H11) = 7,7$ Hz, $^3J(H10H9) = 8,3$ Hz); 6,88 (t, 1H, H11, $^3J(H11H12) = 8,3$ Hz, $^3J(H11H10) = 7,7$ Hz); 8,30 (d, 1H, H12, $^3J(H12H11) = 8,3$ Hz); 9,18 (d, 1H, $HC=N$, $^4J(HiP) = 8,2$ Hz). ^{31}P RMN (400 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ_P (ppm): 35,75 (s).

Los complejos previamente sintetizados [(WRL)-P] y [(WR'L)-P,P], M = Mo, W; pueden actuar –tal y como ya se comentó– como metaloligandos, ya que poseen en su estructura dos átomos potencialmente donadores [N,P] que permiten diferentes posibilidades de coordinación. La reactividad de los compuestos **1b-1c** con estos metaloligandos –tal y como se muestra en su caracterización en apartados posteriores– ya que la coordinación se produce únicamente a través del átomo de fósforo. Esto se debe a que, por un lado el átomo de nitrógeno está más estéricamente impedido y además, a que presenta una capacidad de coordinación menor en comparación con los otros átomos que compiten por formar parte de la esfera de coordinación del metal.

Los complejos heteronucleares donde el metaloligando sintetizado se incorpora al complejo ciclometalado **1b-1c** de manera terminal **8b** y **9b-9c**, se han obtenido del siguiente modo:



R = 2,4-(OMe)₂ (**b**); 2,3,4-(OMe)₃ (**c**)

Figura 4.18. Esquema de síntesis de los compuestos **8b** y **9b-9c**. Condiciones de reacción: *v*) [(WRL)-P] en relación molar **1b**: metaloligando (1:1), AgClO₄ en relación estequiométrica, acetona, rt., 4 h. *vi*) [(MR'L)-P,P] M = W, Mo en relación molar **1b-1c**: metaloligando (1:1), AgClO₄ en relación estequiométrica, acetona, rt., 4 h.

En un tubo de reacción, se prepara una disolución del correspondiente compuesto (**1b-1c**) en 15 cm³ de acetona. Sobre dicha disolución se añade la cantidad adecuada de perclorato de plata hidratado. Se agita a temperatura ambiente durante 4 horas. Pasado ese tiempo, se elimina por centrifugación el cloruro de plata formado, y se añade el metaloligando en relación molar compuesto:metaloligando, 1:1. Se deja reaccionando otras 4 horas. Transcurridas las 4 horas, se elimina el disolvente a vacío obteniéndose un precipitado amarillo para los tres casos.

Tabla 4.15. Cantidades utilizadas en la obtención de los derivados **8b** y **9b-9c**.

Compuesto	Compuesto monometalado		Metaloligando			AgClO ₄	
	g	mmol		g	mmol	g	mmol
8b	0,02	0,050	[(WRL)-P]	0,011	0,025	0,010	0,050
9b	0,02	0,047	[(WR'L)-P,P]	0,009	0,024	0,010	0,047
9c	0,02	0,044	[(MoR'L)-P,P]	0,008	0,022	0,009	0,044

(8b) Rendimiento 53 %. C₄₆H₃₈ClNO₁₁P₂PdSW (1200,52). Análisis CHNS: teórico, C, 46,0; H, 3,2; N, 1,2; S, 2,7; experimental, C, 45,8; H, 3,3; N, 1,7; S, 3,2. IR (KBr, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1583 (C=N). ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ_{H} (ppm): 1,70 (s, 3H, SCH₃); 3,40 (s, 3H, OCH₃); 3,82 (s, 3H, OCH₃); 3,98 (dd, 1H, CH₂, ²J(HP) = 6,3 Hz, ²J(HP) = 11,7 Hz); 4,93 (t, 1H, CH₂, ²J(HP) = 9,3 Hz, ²J(HP) = 11,5 Hz); 5,55 (dd, 1H, H5, ⁴J(H5H3) = 3,2 Hz, ⁴J(H5P) = 7,1 Hz); 6,02 (d, 1H, H3, ⁴J(H3H5) = 3,2 Hz); H9-H12 (ocultos por la resonancia del sistema aromático de la fosfina); 8,90 (d, 1H, HC=N, ⁴J(HP) = 7,6 Hz). ³¹P RMN (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ_{P} (ppm): 26,6 (d, ²J(PP) = 72,0 Hz); 6,42 (d, ²J(PP) = 72,0 Hz, ¹J(PW) = 247,9 Hz).

(9b) Rendimiento 47 %. $C_{60}H_{54}ClN_2O_{10}P_3PdSW$ (1413,78). Análisis CHNS: teórico, C, 50,9; H, 3,8; N, 2,0; S, 2,3. 1H RMN (400 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ_H (ppm): 1,90-2,70 (m, 6H, CH_2); 2,01 (s, 3H, SCH_3); 3,10 (s, 3H, OCH_3); 3,87 (s, 3H, OCH_3); 5,50 (sa, 1H, $PCHP$); 6,03 (d, 1H, H5, $^4J(H5H3) = 3,1$ Hz); 6,87 (d, 1H, H3, $^4J(H3H5) = 3,1$ Hz); 7,10-7,82 (m, 34H, -Ph, H9-H12); 8,91 (d, 1H, $HC=N$, $^4J(HP) = 7,5$ Hz). ^{31}P RMN (400 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ_P (ppm): 27,5 (s); 7,6 (d, $^2J(PP) = 37,0$ Hz, $^1J(PW) = 185$ Hz); -3,4 (d, $^2J(PP) = 37$ Hz, $^1J(PW) = 185$ Hz).

(9c) Rendimiento 56 %. $C_{61}H_{56}ClMoN_2O_{11}P_3PdS$ (1355,92). Análisis CHNS: teórico, C, 58,1; H, 4,5; N, 2,2; S, 2,5. 1H RMN (400 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ_H (ppm): 2,05 (s, 3H, SCH_3); 2,60-2,80 (m, 6H, CH_2); 3,11 (s, 3H, OCH_3); 3,74 (s, 3H, OCH_3); 3,91 (s, 3H, OCH_3); 4,97 (s, 1H, $PCHP$); 5,91 (d, 1H, H5, $^4J(H5P) = 5,7$ Hz); H9-H12 (ocultos por la resonancia del sistema aromático de la fosfina); 8,31 (d, 1H, $HC=N$, $^4J(HP) = 7,4$ Hz). ^{31}P RMN (400 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ_P (ppm): 37,9 (d, $^2J(PP) = 37,0$ Hz); 27,4 (s); 20,1 (d, $^2J(PP) = 37$ Hz).

4.4.4 Caracterización de los complejos 2a-9c

4.4.4.1 Análisis Elemental

Los análisis elementales de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre de los compuestos **2a-9c** tratados en el presente capítulo, están de acuerdo con las formulaciones propuestas.

4.4.4.2 Espectroscopia Infrarroja

Como ya se expuso anteriormente; la banda más característica que muestran los espectros de infrarrojo de los compuestos ciclopaladados **2a-9c** estudiados, es la correspondiente a la vibración de tensión del doble enlace del grupo imino, $HC=N$, cuyo desplazamiento hacia números de onda inferiores respecto a su análoga en la base de Schiff libre **a-c** (a 1600-1626 cm^{-1}) constata la coordinación del nitrógeno imínico al metal. Es importante señalar que, con respecto a sus precursores **1a-1c**, esta banda presenta un número de onda marcadamente inferior (entre 5-22 cm^{-1}), pese a que la mayor influencia *trans* de los ligandos *P*-donadores en comparación con el átomo de cloro debería de estar asociada a una vibración de tensión más energética por el leve fortalecimiento del doble enlace carbono-nitrógeno.

Por otro lado, la ausencia en todos ellos de la vibración de tensión Pd-Cl corrobora la coordinación de la fosfina en esa posición.

Tabla 4.16. $\bar{\nu}$ seleccionadas, en cm^{-1} , de los espectros de infrarrojo de los complejos monometalados **2a-9c**, donde puede observarse la tendencia comentada anteriormente.

	$\nu (\text{C}=\text{N})$		$\nu (\text{C}=\text{N})$		$\nu (\text{C}=\text{N})$
a^a	1626	b^a	1601	c^a	1623
1a^a	1603	1b^a	1585	1c^a	1606
2a^a	1607	2b^a	1589	2c^a	1584
3a^a	1598	3b^a	-	3c^a	-
4a^a	1587	4b^a	-	4c^a	-
5a^a	1595	5b^a	1584	5c^a	-
6a^a	1585	6b^a	1588	6c^a	1586
7a^a	-	7b^a	-	7c^a	1587
8a^a	-	8b^a	1583	8c^a	-

^a Espectro de IR registrado en pastilla de KBr.

4.4.4.3 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear

La Resonancia Magnética Nuclear ha permitido caracterizar los complejos ciclotmetalados **2a-9c** en disolución. Tanto la integración como el número de señales en el espectro de RMN de protón de los complejos **6a-7c**, muestran que todos ellos contienen dos fragmentos metalados equivalentes por cada ligando $\widehat{\text{L}}\text{L}$, lo que implica una coordinación bidentada de la base de Lewis. Por otro lado, del mismo análisis, para el resto de compuestos, **2a-5b** y **8b-9c**, se observa una relación entre la base de Lewis y el complejo *orto*-paladado de 1:1.

Una característica común a todos los espectros de RMN de ^1H es la existencia de una señal en el intervalo de 8-9 ppm asignable a la resonancia del protón imínico (ver **Tabla 4.17**). Esta señal se encuentra desapantallada con respecto al derivado con ligando cloro terminal **1a-1c**. Es destacable también, que la resonancia de este protón en estos derivados es una señal doblete, como resultado del acoplamiento protón-fósforo. De manera análoga a la señal del protón imínico, la señal del protón H5 también experimenta un desplazamiento significativo hacia campo alto en relación con la de su precursor. Este hecho es coherente con la presencia de grupos aromáticos de la base de Lewis en la proximidad de H5 (**Figura 4.19**). Nótese además, que la complejidad en la

interpretación de la señal del protón H5 en los complejos **6a-6c** sugiere la existencia de un acoplamiento virtual con los dos átomos de fósforo de la difosfina puente, lo cual queda confirmado *a posteriori* mediante los respectivos espectros de RMN $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$. Las constantes de acoplamiento $^4J(\text{HP})$ observadas concuerdan con valores publicados para especies similares.

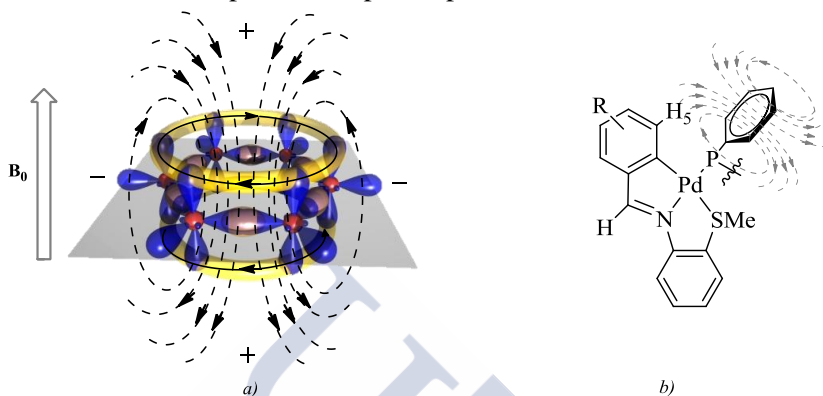


Figura 4.19. *a)* Corriente de anillo originada en un anillo fenilo tras aplicar un campo magnético B_0 . En las zonas de apantallamiento (signo +), el campo magnético aplicado se debilita tanto por encima como por debajo de la molécula; mientras que aparece reforzado en las zonas de desapantallamiento (signo -). *b)* Efecto apantallante y desapantallante del anillo fenílico sobre el protón H5 y el protón imínico.

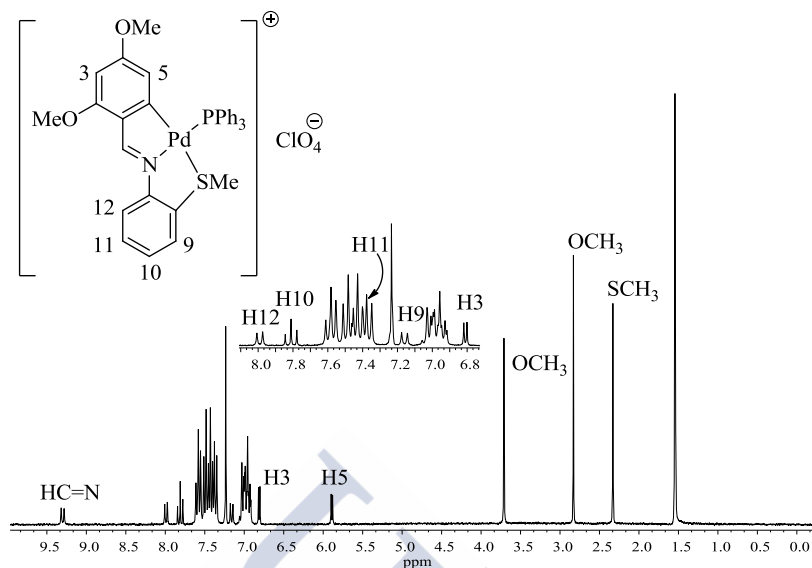
En líneas generales para los complejos con trifenilfosfina **2a-2c**, la posición y variación de la multiplicidad de las señales debidas al protón imínico y al protón aromático H5 confirman la disposición *trans* de la molécula de trifenilfosfina respecto al nitrógeno imínico.

Tabla 4.17. Desplazamientos químicos seleccionados, en ppm, de los espectros de las bases de Schiff y sus derivados. La multiplicidad de las señales se indica entre paréntesis. Los valores entre paréntesis corresponden a la diferencia de desplazamiento en ppm con respecto a la señal análoga en la imina libre –valores negativos, apantallamiento–; o con la diferencia –valores positivos, desapantallamiento–con respecto a la señal análoga en el derivado ciclotmetalado con ligando cloro terminal **1x**, siendo **x = a, b o c**. $\Delta\delta = \delta_{\text{complejo}} - \delta_{\text{ligando}}$.

^1H RMN	$\delta_{\text{H}}(\text{H3})$	$\delta_{\text{H}}(\text{H5})$	$\delta_{\text{H}}(\text{H6})$	$\delta_{\text{H}}(\text{HC=N})$
a ^a	7,07 (da)	7,07 (da)	7,88 (da)	8,44 (s)
1a ^a	6,71 (dd)	7,11 (d)	-	9,12 (s) (+0,68)
2a ^c	6,61 (dd)	5,95 (dd) (-1,16)	-	9,18 (d) (+0,74)(+0,06)
3a ^c	6,61 (d)	5,84 (s) (-1,27)	-	8,88 (d) (+0,44)(-0,24)

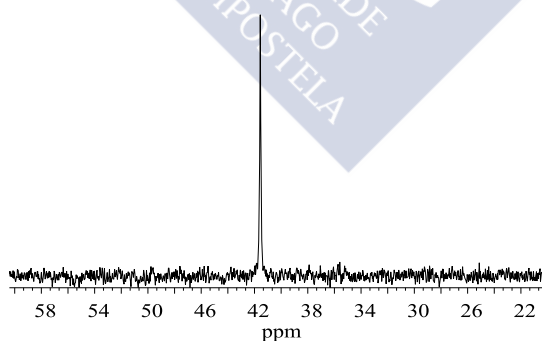
(Cont.)	δ_H (H3)	δ_H (H5)	δ_H (H6)	δ_H (HC=N)
4a ^c	6,61 (dd)	6,37 (d) (-0,74)	-	8,07 (d) (-0,37)(-1,05)
5a ^c	6,51 (da)	5,72 (dd) (-1,39)	-	8,98 (d) (+0,54)(-0,14)
6a ^c	6,72 (m)	6,46 (s) (-0,65)	-	8,70 (d) (+0,26)(-0,42)
b ^b	6,43 (s)	6,56 (dd)	8,19 (d)	8,73 (s)
1b ^b	6,06 (d)	7,03 (d)	-	8,77 (s) (+0,04)
2b ^c	6,80 (d)	5,89 (d) (-1,13)	-	9,30 (d) (+0,66)(+0,05)
5b ^c	6,94 (d)	6,33 (d) (-0,69)	-	8,60 (d) (-0,04)(-0,65)
6b ^c	7,00 (d)	5,86 (da) (-1,16)	-	9,29 (sa) (+0,65)(+0,04)
8b ^c	6,02 (d)	5,55 (dd) (-1,47)	-	8,90 (d) (+0,26)(-0,35)
9b ^c	6,87 (d)	6,03 (d) (-0,99)	-	8,91 (d) (+0,27)(-0,34)
c ^b	-	6,96 (d)	7,97 (d)	8,65 (s)
1c ^b	-	7,15 (s)	-	8,73 (s) (+0,08)
2c ^c	-	5,71 (d) (-1,42)	-	9,23 (d) (+0,67)(+0,18)
6c ^c	-	5,74 (sa) (-1,39)	-	8,93 (sa) (+0,37)(-0,12)
7c ^c	-	5,66 (d) (-1,47)	-	9,18 (d) (+0,62)(+0,13)
9c ^c	-	5,91 (d) (-1,22)	-	8,31 (d) (-0,25)(-0,74)

^a Espectro de RMN de ¹H registrado en 250 MHz, DMSO-*d*₆, 298 K. ^b Espectro de RMN de ¹H registrado en 250 MHz, CDCl₃, 298 K. ^c Espectro de RMN de ¹H registrado en 400 MHz, CDCl₃, 298 K.



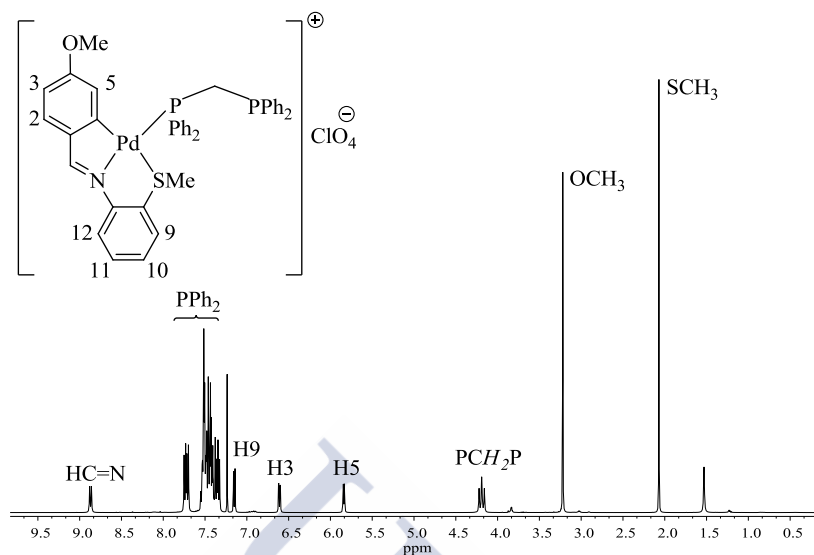
Espectro 4.3. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3 , 298 K) del complejo **2b**.

El espectro de RMN $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ de los compuestos **2a-2c** corrobora lo analizado en el espectro de RMN de protón, observándose una única señal singlete *ca.* 40 ppm, desplazada a frecuencias superiores con respecto a la señal de la fosfina libre, lo que demuestra que el átomo de fósforo se ha coordinado al metal.



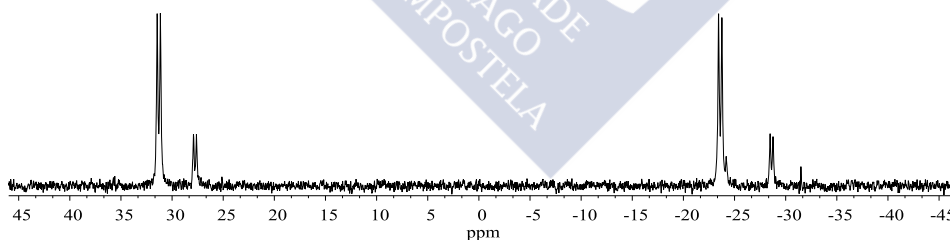
Espectro 4.4. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ (400 MHz, CDCl_3 , 298 K) del complejo **2b**.

En lo que respecta al derivado **3a**, debe destacarse la gran tendencia que muestra el ligando dppm a actuar como ligando terminal.



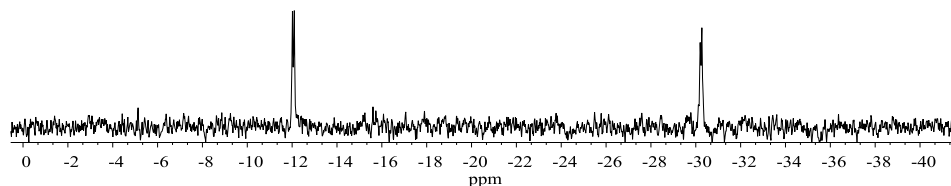
Espectro 4.5. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3 , 298 K) del complejo **3a**.

El análisis del espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ permite observar un sistema constituido por dos señales doblete, atribuibles al complejo mononuclear con la difosfina monodentada.



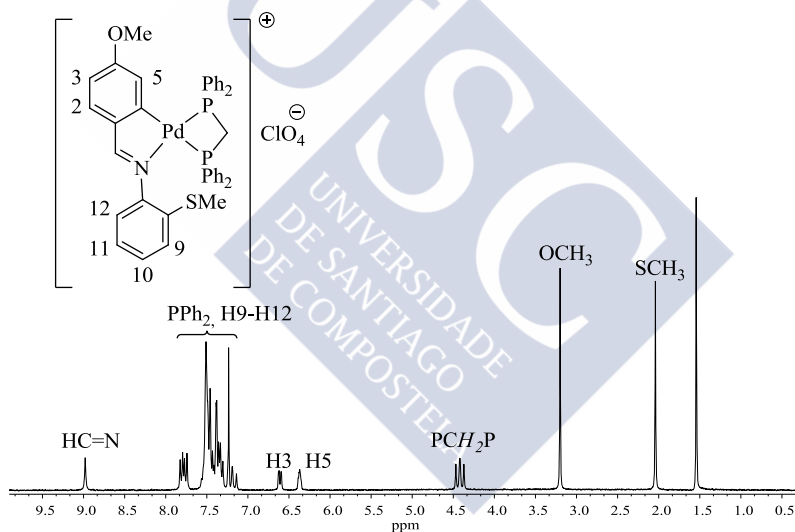
Espectro 4.6. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ (400 MHz, CDCl_3 , 298 K) del complejo **3a**.

Por otro lado, los compuestos iónicos **4a** y **5a-5b** mantienen el paladaciclo rompiendo el enlace S-Pd e incorporan la base de forma quelatada. Así, los respectivos espectros de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ muestran dos señales doblete *ca.* -10 ppm y -30 ppm, que se atribuyen al núcleo de fósforo en posición *trans* al carbono metalado para la frecuencia más baja y al núcleo de fósforo ubicado en *trans* al nitrógeno para la más alta.



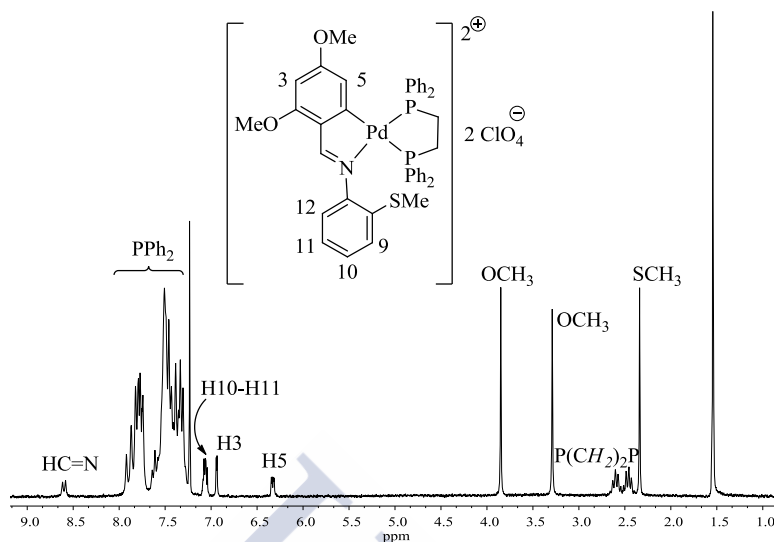
Espectro 4.7. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ (400 MHz, CDCl_3 , 298 K) del complejo **4a**.

En lo concerniente a los diferentes sustituyentes del grupo fenilo, el espectro de RMN de ^1H de los derivados **5a-5b** muestra, un notable apantallamiento del grupo metoxilo más próximo al carbono metalado por efecto de los anillos fenilo de la fosfina.



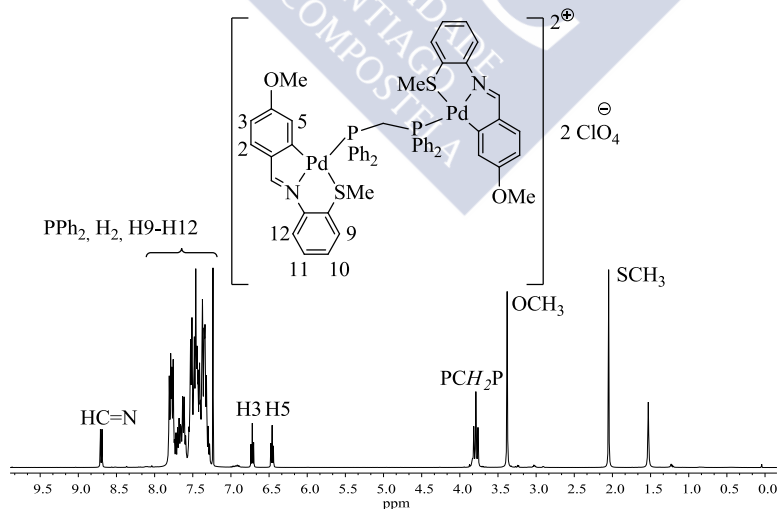
Espectro 4.8. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3 , 298 K) del complejo **4a**.

Así mismo, la señal atribuible a los protones del grupo $\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{P}$ con $n = 1$ –**4a**– o 2 –**5a-5b**–, se sitúa como un multiplete centrado a 4,42 ppm para el primero y como un multiplete más apantallado entre 2,40-2,60 ppm para los segundos.



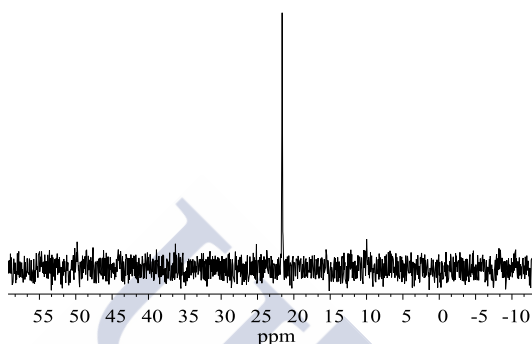
Espectro 4.9. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3 , 298 K) del complejo **5b**.

Los compuestos ciclopaladados **6a-6c** y **7c**, que presentan una base de Lewis puente entre dos unidades metaladas, dieron lugar en el espectro de RMN de ^1H a diferencias significativas únicamente en la zona de campo alto del espectro. Así, los espectros de los compuestos derivados de dppm **6a-6c** muestran un triplete alrededor de 4 ppm; mientras que para el derivado de dppe **7c**, aparece una señal ancha a 2,85 ppm.



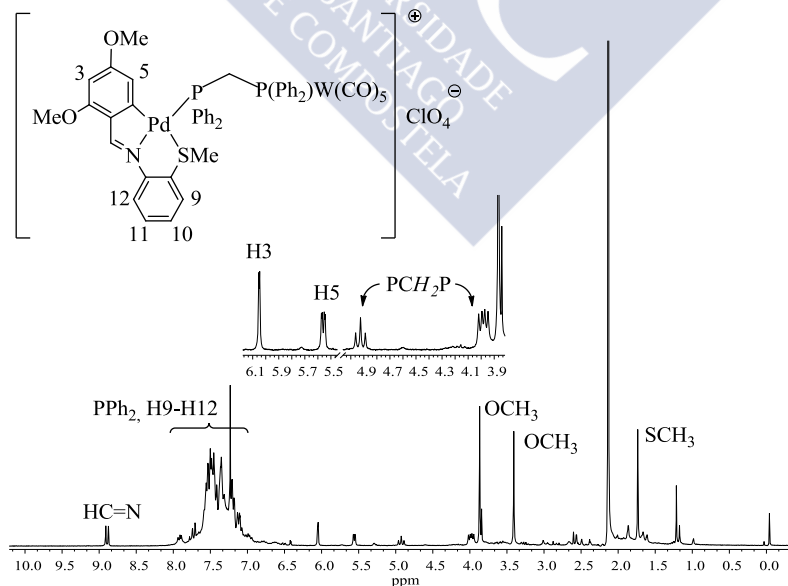
Espectro 4.10. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3 , 298 K) del complejo **6a**.

Por otro lado, los resultados obtenidos en los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$, ponen de manifiesto la equivalencia magnética de los núcleos de fósforo ya observada en el espectro de RMN de protón, a través de la aparición de una única señal singlete en el espectro en torno a 20-40 ppm para los complejos **6a-6c** y otra *ca.* 36 ppm para el complejo **7c**.



Espectro 4.11. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ (400 MHz, CDCl_3 , 298 K) del complejo **6a**.

Por otra parte, la adición del metaloligando $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{Ph}_2)\text{W}(\text{CO})_5$ sobre el complejo **1b** permitió la obtención del complejo heterobimetálico **8b**. Este complejo iónico **8b** muestra un desapantallamiento bastante pronunciado e inusual para el protón H5 (1,47 ppm) –**Tabla 4.17**– respecto a su precursor **1b**.



Espectro 4.12. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3 , 298 K) del complejo **8b**.

El espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$, muestra dos señales doblete *ca.* 27 ppm y 6,50 ppm, que se atribuyen al núcleo de fósforo unido al paladio y al núcleo de fósforo coordinado al wolframio –con dos satélites debido al acoplamiento W-P y con una constante de 247,9 Hz–. Además, destaca a su vez, el notable desapantallamiento que sufre la señal del átomo de fósforo al unirse al paladio, en relación con el desplazamiento químico de la difosfina libre.

Tabla 4.18. Desplazamientos químicos seleccionados en ppm del compuesto heterobimetálico **8b** y del metaloligando precursor. La multiplicidad de las señales se indica entre paréntesis. El valor entre paréntesis corresponde a la diferencia de desplazamiento en ppm entre ellos.

$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ RMN	$\delta_{\text{P}}(\text{P}^1)$	$\delta_{\text{P}}(\text{P}^2)$
$\begin{array}{c} \text{Ph}_2\text{P} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{P}(\text{Ph}_2)\text{W}(\text{CO})_5 \\ \text{1} \qquad \qquad \text{2} \end{array}$	-26,90 (d)	7,80 (d)
8b ^a	26,60 (d) (+53,5)	6,42 (d)

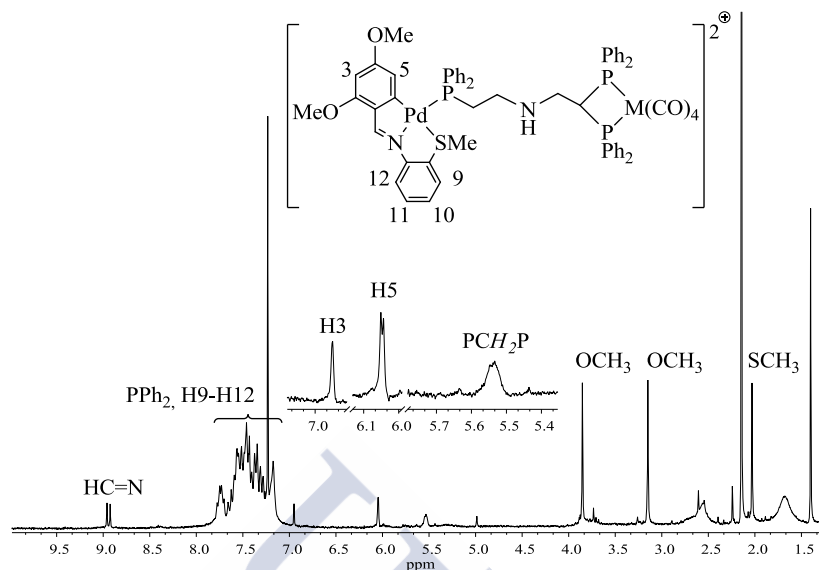
^a Espectro de RMN de ^1H registrado en 400 MHz, CDCl_3 , 298 K.

En lo que respecta a los compuestos ciclometalados **9b-9c**, el espectro de RMN ^1H muestra una señal multiplete asignable a los protones de los grupos metileno $-\text{CH}_2-$ y un singlete ancho *ca.* 5,5 ppm asignable al protón PCHP . Entre los desplazamientos químicos de los compuestos **9b-9c**, destaca principalmente, el pequeño desapantallamiento de *ca.* 0,2 ppm que sufre en **9b** el protón metilénico más próximos al metal.

Tabla 4.19. Desplazamientos químicos seleccionados en ppm del compuesto ciclometalado **9c** y del metaloligando precursor. La multiplicidad de las señales se indica entre paréntesis. El valor entre paréntesis corresponde a la diferencia de desplazamiento en ppm entre ellos.

^1H RMN	$\delta_{\text{H}}(\text{CH}_2^{13})$	$\delta_{\text{H}}(\text{CH}_2^{14})$	$\delta_{\text{H}}(\text{CH}_2^{15})$
$\begin{array}{c} \text{Ph}_2\text{P} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{N} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \\ \text{13} \qquad \qquad \text{14} \qquad \text{15} \end{array}$	2,51 (m)	1,97 (t)	2,30 (m)
9c ^a	2,70 (m) (+0,19)	1,93 (t)	2,37 (m)

^a Espectro de RMN de ^1H registrado en 400 MHz, CDCl_3 , 298 K.



Espectro 4.13. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3 , 298 K) del complejo **9b**.

4.3.2.4 Difracción de Rayos X

La evaporación lenta de una disolución en cloroformo de los compuestos **3a** y **8b** dio lugar, en un caso típico de serendipia química, a dos nuevas e inesperadas especies tri- y pentanucleares –**10** y **11**– respectivamente; donde ambos paladadiclos con difosfinas terminales –**3a** y **8b**–, sufren una descomposición parcial, seguida de una reorganización y de un modo inusual de coordinación sin precedentes, tal y como puede verse en la **Figura 4.20**.

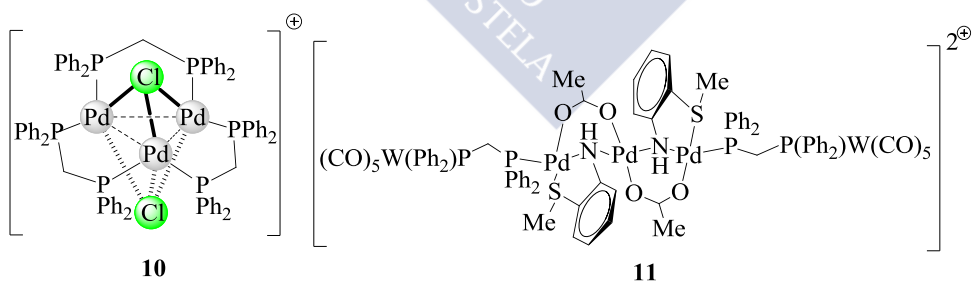


Figura 4.20. Estructuras de las especies tri- y pentaheterometálicas **10** y **11**.

La estructura cristalina del complejo cluster **10**, $\text{Pd}_3(\mu_3\text{-Cl})_2(\mu\text{-dppm})_3$ resuelta por difracción de Rayos X de monocristal, se ilustra en la **Figura 4.21**.

Tabla 4.20. Datos cristalográficos de la estructura cristalina del cluster **10**.

Fórmula empírica	C ₇₆ H ₆₆ Cl ₃ O ₄ P ₆ Pd ₃
Masa molecular (g·mol ⁻¹)	1642,65
Temperatura (K)	293(2)
Longitud de onda (Å)	0,71073
Sistema cristalino	Monocínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Dimensiones de la celda unidad	
a (Å)	11,5149(11)
b (Å)	27,513(3)
c (Å)	22,923(2)
α (°)	90,000(5)
β (°)	102,887(2)
γ (°)	90,000(5)
Volumen (Å ³)	7079,2(12)
Z	4
Densidad calculada (Mg·m ⁻³)	1,541
Coeficiente de absorción (mm ⁻¹)	1,051
F ₀₀₀	3308
Tamaño del cristal (mm ³)	0,15x 0,14 x 0,14
Rango de θ (°)	1,17 a 24,77
Intervalo de índices de Miller	-13<h<13, 0<k<32, 0<l<27
Reflexiones medidas	12111
Reflexiones independientes	12111 [R _{int} = 0,0405]
Datos / restricciones/ parámetros	12111/ 602 / 817
Calidad del ajuste sobre F ²	1,039
Índices R finales [I>2σ(I)]	R ₁ = 0,0539, wR ₂ = 0,0996
Índices R (todos los datos)	R ₁ = 0,1280, wR ₂ = 0,1387

Los datos cristalográficos y detalles de refinamiento se recogen en la **Tabla 4.20**, mientras que las distancias y ángulos más representativos se exponen en la **Tabla 4.21**.

El compuesto cristaliza en el sistema monoclinico con grupo espacial *P*2₁/*n*. El átomo de paladio se encuentra en una geometría tetraédrica con las cuatro posiciones de coordinación ocupadas por dos unidades del ligando difosfina dppm y por dos átomos de cloro.

La estructura del complejo de paladio(I) **10**, se basa en un “cuasi” triángulo equilátero de átomos metálicos con distancias entre los átomos de paladio [Pd(1)-Pd(2) = 3,553(10) Å; Pd(2)-Pd(3) = 3,207(10) Å y Pd(3)-Pd(1) = 3,375(10) Å] y con longitudes de enlace Pd-P en torno a 2,439(2)-2,465(2) Å.

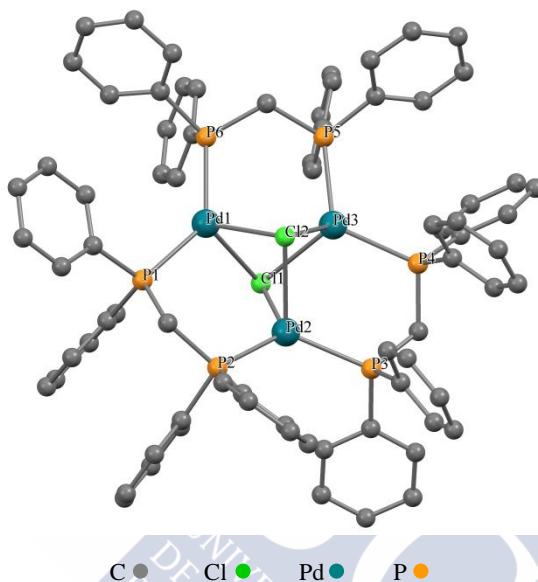


Figura 4.21. Diagrama MERCURY del compuesto **10** con numeración de átomos. Para mayor claridad, se han omitido tanto los átomos de hidrógeno como el contraión perclorato.

Con respecto a la conformación del complejo (**Figura 4.22a**), puede apreciarse que se trata de una estructura bastante rara y única por la presencia de tres ligandos dppm en los tres huecos de coordinación ecuatoriales, con los átomos de carbono metilénicos de la disfosfina C(73) y C(75) desplazados hacia el átomo de cloro –Cl(2)– en posición apical y con el carbono C(74) metilénico desplazado justamente en la dirección contraria.

La unidad $\text{Pd}_3(\mu_3\text{-Cl})(\mu_3\text{-Cl})$ **Figura 4.22b** es la característica estructural más interesante del complejo **10**. El triángulo trimetalico está triplemente puenteado por los dos ligandos cloro. Ambos ligandos muestran una desviación pequeña de un puente totalmente simétrico

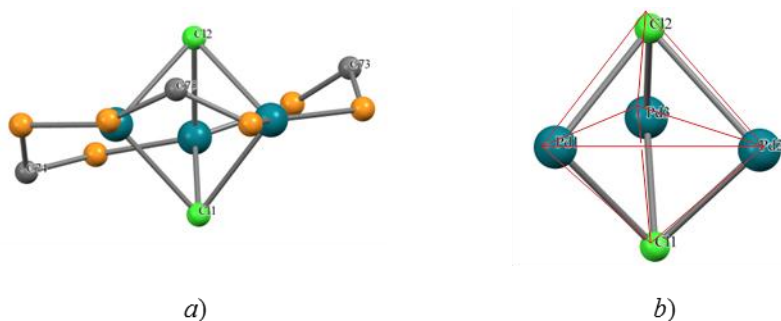


Figura 4.22. a) Vista parcial del complejo **10**. En ella puede apreciarse como los átomos de carbono metilénicos de la disfosfina C(73) y C(75) se encuentran desplazados hacia el átomo de cloro –Cl(12)– en posición apical y con el carbono C(74) metilénico desplazado justamente en la dirección contraria. Para mayor claridad se han omitido los anillos fenilo b) Vista de la unidad $\text{Pd}_3(\mu_3\text{-Cl})(\mu_3\text{-Cl})$ con forma de bipirámide trigonal.

Tabla 4.21. Principales distancias (Å) y ángulos de enlace (°) del clúster **10**.

Distancias de enlace (Å)					
Pd1-P6	2,458(2)	Pd2-P2	2,447(2)	Pd3-P5	2,439(2)
Pd1-P1	2,465(2)	Pd2-P3	2,460(2)	Pd3-P4	2,442(2)
Pd1-Cl1	2,796(2)	Pd2-Cl1	2,623(2)	Pd3-Cl1	2,730(2)
Pd1-Cl2	2,730(2)	Pd2-Cl2	2,848(2)	Pd3-Cl2	2,654(2)
Ángulos de enlace (°)					
P6-Pd1-P1	136,29(8)	P2-Pd2-Cl1	118,46(8)	Pd2-Cl1-Pd3	73,56(6)
P6-Pd1-Cl2	111,49(8)	P4-Pd3-P5	119,16(8)	Pd3-Cl1-Pd1	75,26(6)
P6-Pd1-Cl1	105,19(7)	P4-Pd3-Cl2	111,62(8)	Pd1-Cl1-Pd2	81,86(6)
P2-Pd2-P3	126,86(8)	P4-Pd3-Cl1	108,52(7)	Pd2-Cl2-Pd1	79,08(6)
P2-Pd2-Cl2	93,09(7)	Pd2-Cl1-Pd1	81,86(6)	Pd2-Cl2-Pd3	71,20(5)

La lenta evaporación de una disolución del compuesto **8b** en cloroformo condujo a la obtención de cristales aptos para su estudio por difracción de Rayos X de monocristal del complejo **11**.

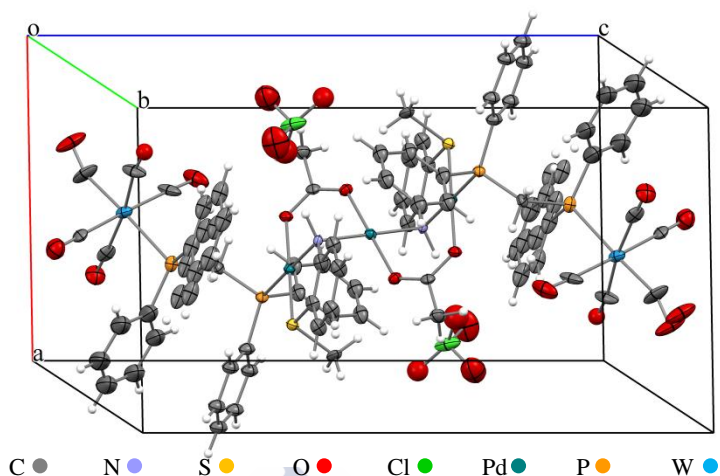


Figura 4.23. Representación de la celda unidad del compuesto **11**.

La unidad asimétrica está constituida por una molécula de compuesto y dos moléculas de perclorato. La celda es triclinica y el grupo espacial $P\bar{1}$.

El diagrama ORTEP correspondiente se representa en la **Figura 4.24**. Los datos cristalográficos y detalles de refinamiento se recogen en la **Tabla 4.23**, mientras que las distancias de enlace y ángulos más representativos se exponen en la **Tabla 4.22**.

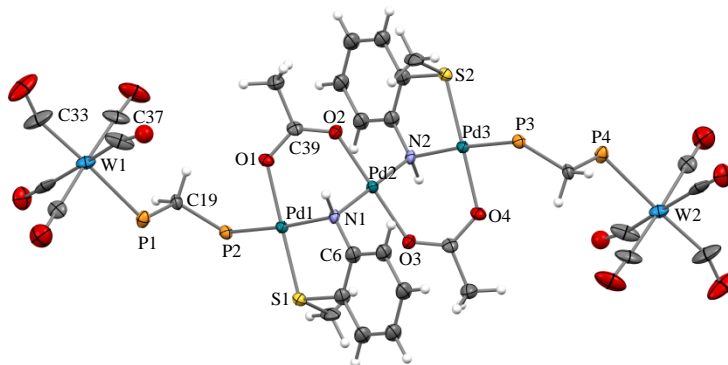


Figura 4.24. Diagrama ORTEP del compuesto **11** con la numeración de los átomos. Para mayor claridad, se han omitido los grupos fenilo de la dppm y las moléculas de disolvente.

El análisis estructural de Rayos X del complejo lineal *trans*-configurado pentanuclear heterometálico **11**, revela que la molécula se compone de tres átomos de paladio dispuestos linealmente –**Figura 4.25**–.

Los dos átomos de paladio terminales se encuentran en un entorno idéntico, rodeados por un grupo quelato $[\text{MeSC}_6\text{H}_4\text{NH}]^-$, un ligando acetato puente y un metaloligando de wolframio, $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{Ph}_2)\text{W}(\text{CO})_5$, con los átomos de N y P y los átomos de S y O, en posición *trans* dos a dos, respectivamente.

Cada átomo de paladio presenta una geometría plano-cuadrada, aunque ligeramente distorsionada, debido a la formación del anillo quelato, para los dos átomos de paladio terminales. Los ángulos de enlace entre átomos adyacentes en su esfera de coordinación se encuentran dentro del intervalo 89,78 (3)–90,22 (3) ° (para el Pd2) y 83,78 (2)–98,35 (10) ° (para el Pd1 y Pd3).

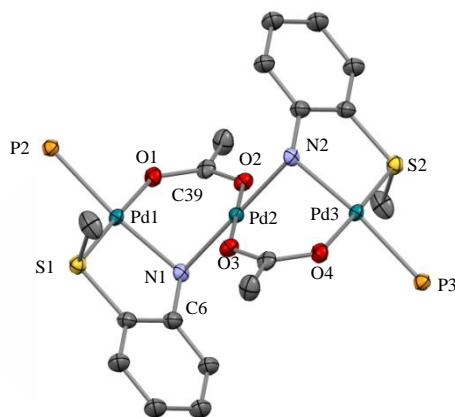


Figura 4.25. Vista parcial del compuesto **11** formada por los tres átomos de paladio y los cuatro átomos adyacentes de su esfera de coordinación. Para mayor claridad se han omitido los átomos de hidrógeno y las moléculas de disolvente.

Por otro lado, el átomo de paladio central se haya en un entorno plano-cuadrado singular, uniéndose a dos átomos de nitrógeno y otros dos de oxígeno y completando su configuración de $16e^-$, a través de dos enlaces de nitrógeno puente en posición *trans* que forman parte del quelato $[\text{S},\text{N}]$, y a través del doble puente con los ligandos acetato, cerrando así la estructura.

Tabla 4.22. Principales distancias (Å) y ángulos de enlace (°) del cluster **11**.

Distancias de enlace (Å)					
W1-P1	2,525(3)	Pd1-N1	2,044(8)	Pd2-N2	2,041(8)
P2-Pd1	2,287(3)	N1-Pd2	2,042(8)	W1-C33	1,997(14)
Pd1-O1	2,076(7)	Pd2-O2	1,998(7)	Pd1-Pd2	2,9916(9)
Pd1-S1	2,254(3)	Pd2-O3	1,998(7)	P1-C19	1,840(11)

Ángulos de enlace (°)

P2-Pd1-N1	174,0(3)	S1-Pd1-N1	86,0(3)	O2-Pd2-N1	89,8(3)
Pd2-N2-Pd3	94,2(3)	Pd1-N1-C6	116,7(7)	O1-Pd1-S1	177,4(2)
P2-Pd1-O1	83,8(2)	Pd1-N1-Pd2	94,3(3)	C33-W1-C37	91,6(6)
P2-Pd1-S1	98,35(10)	N1-Pd2-N2	180,0	C33-W1-P1	177,1(5)
O1-Pd1-N1	91,94(2)	N1-Pd2-O3	90,2(3)	O1-C39-O2	126,6(10)

Tabla 4.23. Datos cristalográficos y parámetros de refinamiento para el compuesto **11**.

Fórmula empírica	$C_{78}H_{66}Cl_2O_{22}P_4Pd_3S_2W_2$
Masa molecular ($g \cdot mol^{-1}$)	2329,12
Temperatura (K)	100(2)
Longitud de onda (Å)	0,71073
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}$
Dimensiones de la celda unidad	
a (Å)	10,8665(13)
b (Å)	12,0797(14)
c (Å)	19,070(2)
α (°)	72,291(7)
β (°)	89,037(7)
γ (°)	78,172(7)
Volumen (Å ³)	2331,2(5)
Z	1
Densidad calculada ($Mg \cdot m^{-3}$)	1,659
Coefficiente de absorción (mm^{-1})	3,262
F_{000}	1136
Tamaño del cristal (mm^3)	0,20x 0,09 x 0,03
Rango de θ (°)	1,81 a 26,45
Intervalo de índices de Miller	-13< h <13, -15< k <15, -23< l <23
Reflexiones medidas	70681
Reflexiones independientes	9506 [$R_{int} = 0,1012$]
Datos / restricciones/ parámetros	9506/ 439 / 550
Calidad del ajuste sobre F^2	1,087
Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	$R_I = 0,0762$, $wR_2 = 0,1540$
Índices R (todos los datos)	$R_I = 0,1130$, $wR_2 = 0,1649$

CAPÍTULO 5

Compuestos Ciclometalados Derivados de Diiminas [N,C,C,N]

5.1 Epígrafe	103
5.2 Síntesis y caracterización de diiminas no simétricas y simétricas de fórmula general $\text{Ar}\{\text{C}(\text{R}_2)=\text{NR}_1\}_2$, $\text{R}_2 = \text{H, Me}$	106
5.2.1 Síntesis de las diiminas no simétricas d-h	106
5.2.2 Síntesis de las diiminas simétricas i-o	114
5.2.3 Caracterización de las diiminas simétricas i-o	118
5.3 Síntesis y caracterización de compuestos metalados derivados de los ligandos i-o	121
5.3.1 Síntesis de los compuestos dicitometalados derivados de los ligandos i-k	121
5.3.2 Síntesis de los compuestos derivados de los ligandos l-o	126
5.3.3 Caracterización de 1_ai-1k y 1m	128
5.3.4 Síntesis de los compuestos 2i-2k con ligando cloro	133
5.3.5 Caracterización de los derivados halogenados 2i-2k.	136
5.4 Reactividad de 2i-2k frente a ligandos monodentados.	141
5.4.1 Preparación de los complejos 3i-3k.	142
5.4.2 Caracterización de los derivados 3i-3k.	143
5.5 Otros Ensayos	149



Capítulo 5 Compuestos Ciclometalados Derivados de Diiminas [N,C,C,N]

5.1 Epígrafe

Hasta la fecha son numerosos los trabajos publicados acerca de complejos doblemente ciclometalados que contienen dos anillos aromáticos distintos y metalados.^[227-231] Entre tan amplio abanico de publicaciones, son menos frecuentes los estudios acerca de la doble metalación sobre el mismo anillo aromático.

No obstante, en la bibliografía se han descrito reacciones de diciclopaladación sobre el mismo anillo aromático para ligandos, tales como, diaminas,^[232,233] diiminas,^[234-236] pirazinas,^[237] piridazinas,^[238,239] tetrazinas,^[239] bis(fenoxipiridinas),^[240] bis(imidazoles),^[241] bis(oxazolininas),^[242] bis(oximas),^[243] y bis(pirazoles),^[244] todos ellos simétricos a excepción de éste último.

²²⁷ M. López-Torres, P. Juanatey, J. J. Fernández, A. Fernández, A. Suárez, R. Mosteiro, J. M. Ortigueira, J. M. Vila; *Organometallics*, **2002**, 21, 3628.

²²⁸ J. M. Vila, T. Pereira, J. M. Ortigueira, A. Amoedo, M. Graña, G. Alberdi, M. López-Torres, A. Fernández; *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 663, 239.

²²⁹ R. Bielsa, R. Navarro, T. Soler, E. P. Urriolabeitia; *Dalton Trans.*, **2008**, 1787.

²³⁰ L. Adrio, J. M. Antelo, J. M. Ortigueira, J. J. Fernández, A. Fernández, M. Teresa Pereira, J. M. Vila; *J. Organomet. Chem.*, **2009**, 694, 1273.

²³¹ O. A. Blackburn, B. J. Coe, M. Helliwell; *Organometallics*, **2011**, 30, 4910.

²³² I. G. Phillips, P. J. Steel; *J. Organomet. Chem.*, **1991**, 410, 247.

²³³ S. Chakladar, P. Paul, A. K. Mukherjee, S. K. Dutta, K. K. Nanda, D. Podder, K. Nag; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1992**, 3119.

²³⁴ A. Fernández, J. J. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, J. M. Ortigueira, J. M. Vila, H. Adams; *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 612, 85.

²³⁵ M. López-Torres, A. Fernández, J. J. Fernández, A. Suárez, S. Castro-Juiz, J. M. Vila, M. T. Pereira; *Organometallics*, **2001**, 20, 1350.

²³⁶ A. Fernández, M. López-Torres, S. Castro-Juiz, M. Merino, D. Vázquez-García, J. M. Vila, J. J. Fernández; *Organometallics*, **2011**, 30, 386.

²³⁷ P. J. Steel, G. B. Caygill; *J. Organomet. Chem.*, **1990**, 395, 359.

²³⁸ J. W. Slater, D. P. Lydon, J. P. Rourke; *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 645, 246.

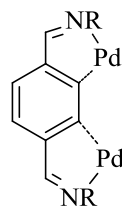
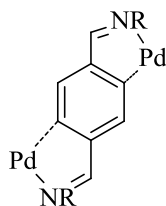
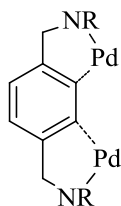
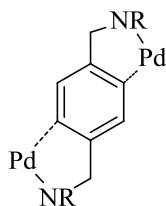
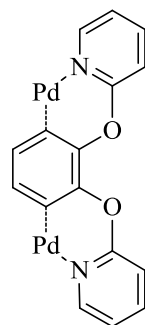
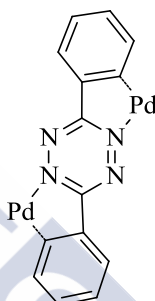
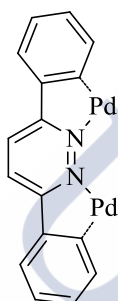
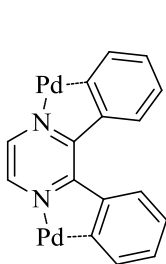
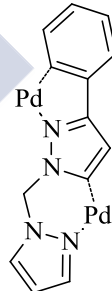
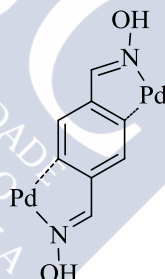
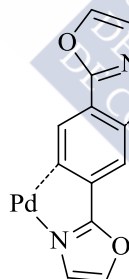
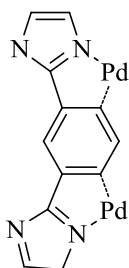
²³⁹ J. W. Slater, J. P. Rourke; *J. Organomet. Chem.*, **2003**, 688, 112.

²⁴⁰ D. J. de Geest, B. J. O'Keefe, P. J. Steel; *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 579, 97.

²⁴¹ R. F. Carina, A. F. Williams, G. Bernardinelli; *J. Organomet. Chem.*, **1997**, 548, 45.

²⁴² A. El Hatimi, M. Gómez, S. Jansat, G. Muller, M. Font-Bardia, X. Solans; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 4229.

²⁴³ I. G. Phillips, P. J. Steel; *J. Organomet. Chem.*, **1991**, 410, 247.

**Diaminas****Diiminas****Pirazinas****Piridazinas****Tetrazinas****Bis(fenoxipiridinas)****Bis(imidazoles)****Bis(oxazolinas)****Bis(oximas)****Bis(pirazoles)**

Para que la doble metalación sea posible en un mismo anillo aromático es necesario que el ligando contenga dos átomos potencialmente donadores, que permitan la formación de dos anillos quelato, de cinco o seis miembros preferiblemente.

Teniendo presente este antecedente bibliográfico, en este capítulo se plantea la preparación de nuevos complejos bisciclopaladados *endo*, de anillos de cinco

²⁴⁴ M. T. Alonso, O. Juanes, J. de Mendoza, J. C. Rodríguez-Ubis; *J. Organomet. Chem.*, **1994**, 484, 19.

miembros derivados de dos tipos de ligandos: las *bases de Schiff* y *tiosemicarbazonas no simétricas tetradentadas** [N,C,C,N] –derivadas de tereftalaldehído– y las *bases de Schiff* y *tiosemicarbazonas simétricas tetradentadas** –derivadas de tereftalaldehído, isoftalaldehído y 1,4-diacetilbenceno–.

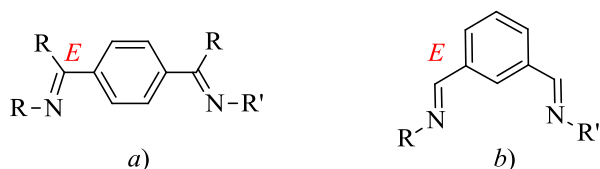


Figura 5.1. Posibilidades que presentan las bases de Schiff y tiosemicarbazonas simétricas ($R = R'$) y no simétricas ($R \neq R'$) tetradentadas. a) Ligandos derivados de tereftalaldehído y 1,4-diacetilbenceno. b) Ligandos derivados de isoftalaldehído.

La elección de la amina se realiza teniendo en cuenta sus características estructurales de manera que presente similitud con las iminas estudiadas en otros capítulos con el fin de procurar un estudio más completo sobre el comportamiento de estos sistemas.

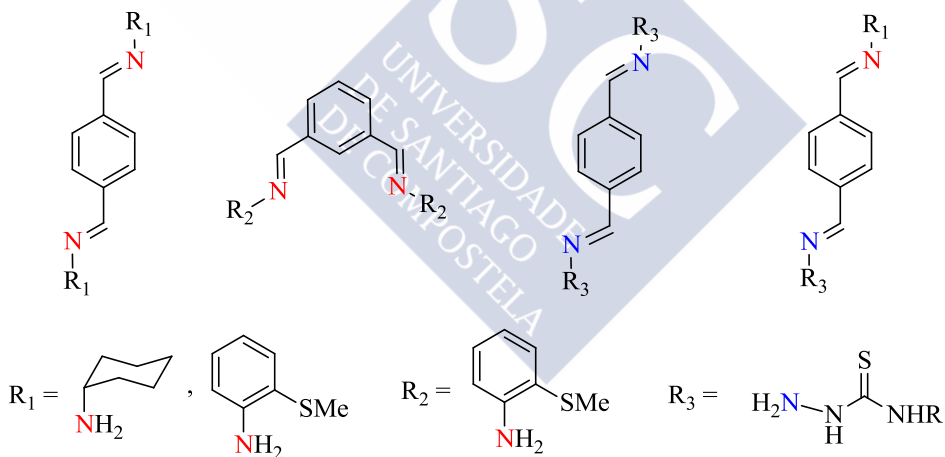


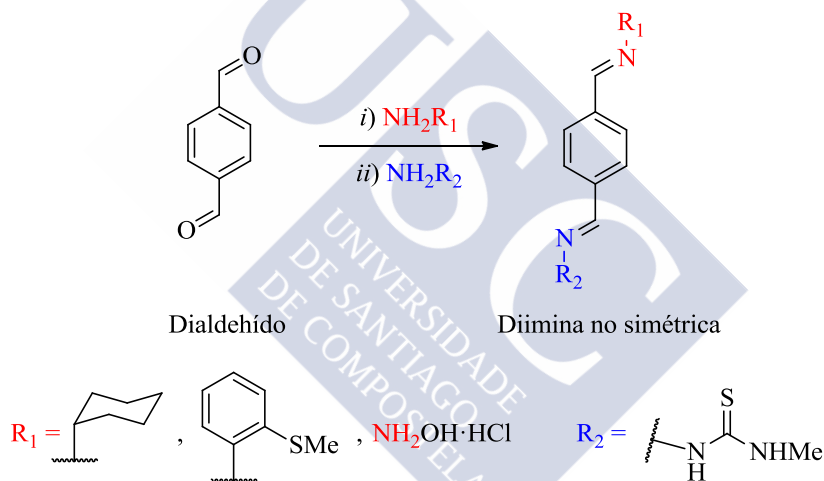
Figura 5.2. Bases de Schiff y tiosemicarbazonas sintetizadas en este capítulo. El átomo de nitrógeno representado en color rojo (N) indica que proviene de una amina y el representado en color azul (N) indica que pertenece a una tiosemicarbazida.

* La denominación «base de Schiff y tiosemicarbazona simétrica o no simétrica tetradentada» es una nomenclatura meramente arbitraria asignada por el grupo de investigación para designar de manera clara y sencilla a este conjunto de bases de Schiff. Por extensión, a lo largo del **Capítulo 5** adoptaremos esta denominación.

5.2 Síntesis y caracterización de diiminas no simétricas y simétricas de fórmula general $\text{Ar}\{\text{C}(\text{R}_2)=\text{NR}_1\}_2$, $\text{R}_2 = \text{H}, \text{Me}$

5.2.1 Síntesis de las diiminas no simétricas d-h

Actualmente existen numerosos artículos que hacen referencia a la reacción de condensación entre un mol de un dialdehído aromático y dos moles de una amina primaria o un mol de una diamina aromática y dos moles de aldehído, lo que da lugar a diiminas simétricas de fórmula general, $(-\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{H})-\text{Ar}-\text{C}(\text{H})=\text{N}-)$ – **Capítulo 5** – y $(-\text{H})\text{C}=\text{N}-\text{Ar}-\text{N}=\text{C}(\text{H})-$ – **Capítulo 6** –, respectivamente. Sin embargo, no se conocen ejemplos hasta la fecha de diiminas que contengan dos grupos imino diferentes unidos al mismo anillo aromático y, por lo tanto, esta opción de síntesis ha resultado especialmente atractiva para desarrollarla en la presente tesis doctoral.



Así, en este **Apartado 5.2.1** se describen tres propuestas sintéticas para llevar a cabo la síntesis de diiminas no simétricas.

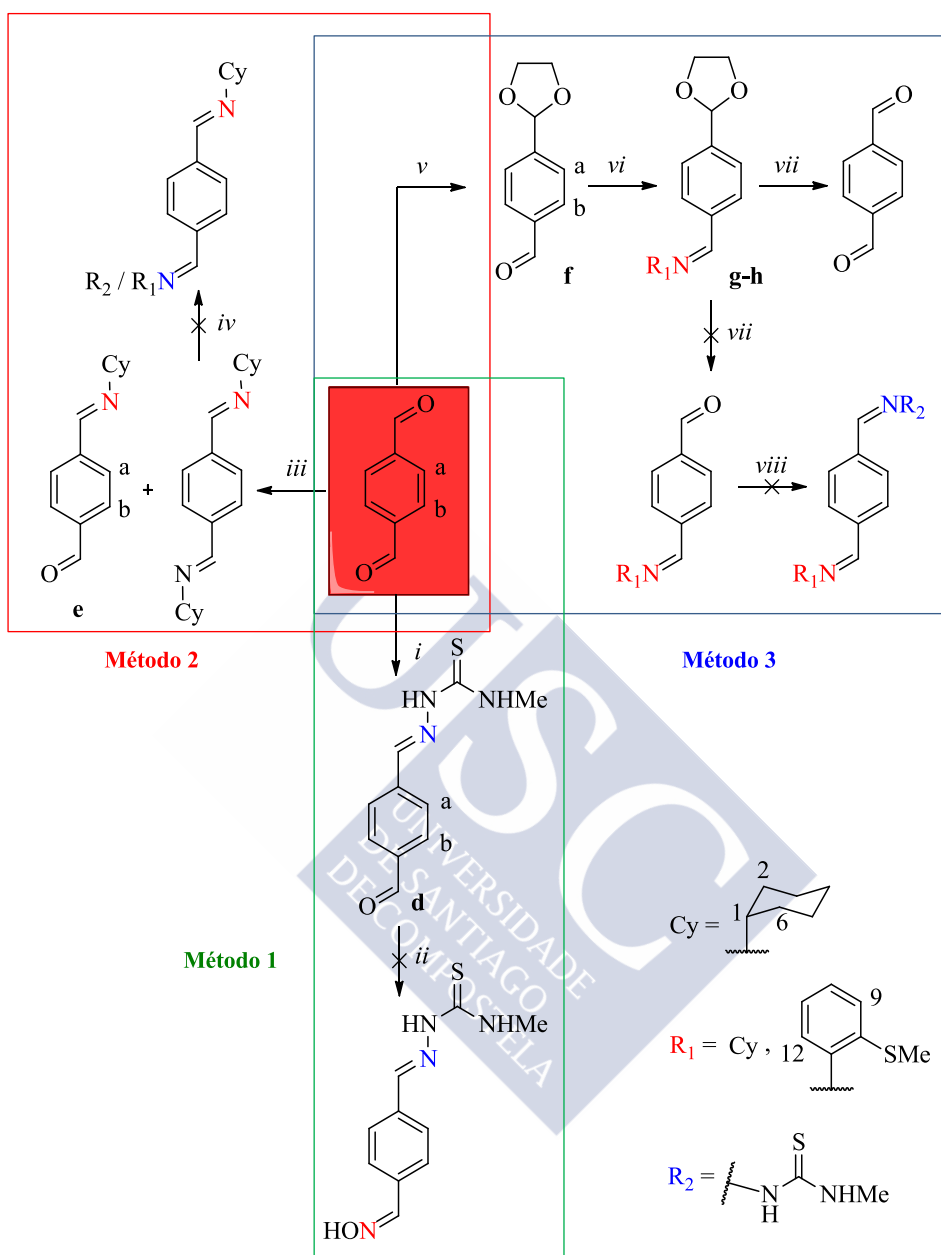


Figura 5.3. Esquema de síntesis propuesto para la formación de las diiminas no simétricas. **Método 1:** i) $\text{NH}_2\text{NHC}(=\text{S})\text{NHMe}$ en relación molar tiosemicarbazida/dialdehído 1:1, $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$, T. amb., 4 h. ii) $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ en relación molar hidroxilamina/ligando **d** 1:1, $\text{EtOH}:\text{H}_2\text{O}$ (25:75, v/v), NaOAc , 100°C , 5 h. **Método 2:** iii) NH_2Cy en relación molar amina/dialdehído 1:1, tolueno, 80°C , 8 h. Cromatografía en columna; SiO_2 , $\text{EtOAc}:\text{hexano}$ (3:1, v/v). iv) NH_2R en relación molar amina/ligando **e** 1:1, $(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{NH}_2, \text{CHCl}_3 \text{ seco}, 80^\circ\text{C}, 8 \text{ h}; \text{NH}_2\text{NHC}(=\text{S})\text{NHMe}, \text{EtOH}, 70^\circ\text{C}, 4 \text{ h})$. **Método 3:** v) $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ en relación molar diol/dialdehído 1:1, tolueno, 100°C , 8 h. vi) NH_2R en relación molar amina/aldehído 1:1, ((**g**) **Cy** y (**h**) $\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{NH}_2, \text{CHCl}_3 \text{ seco}, 80^\circ\text{C}, 8 \text{ h})$. vii) ácido acético/ H_2O , T. amb, 24 h.

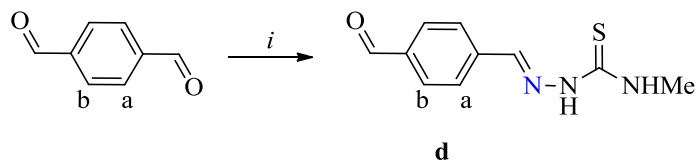


Figura 5.4. Esquema de síntesis del ligando **d**. Condiciones de reacción: i) $\text{NH}_2\text{NHC}(=\text{S})\text{NHMe}$ en relación molar tiosemicarbazida/dialdehído 1:1, $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$, T. amb., 4 h.

Método 1.^[245] En un matraz Erlenmeyer de 100 mL se disuelven 0,5 g (4,75 mmol) de 4-metil-3-tiosemicarbazida en 40 cm³ de agua. Se añaden 6 gotas de ácido clorhídrico comercial, del 37% de pureza, y se agita la mezcla hasta su total disolución. Sobre dicha disolución, se añade la cantidad correspondiente de aldehído (0,6 g; 4,75 mmol) y se agita a temperatura ambiente durante 4 h, obteniendo a un sólido amarillo que se filtra por succión y se seca a vacío.

(**d**) Rendimiento 90 %. $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{OS}$ (221,28). Análisis CHNS: teórico, C, 54,3; H, 5,0; N, 19,0; S, 14,5; experimental, C, 54,7; H, 4,8; N, 18,7; S, 14,3. IR (KBr, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1630 (C=N). ^1H RMN (250 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 298 K): δ_{H} (ppm): 2,99 (d, 3H, NHCH_3 , $^3J(\text{CH}_3\text{NH}) = 4,1$ Hz); 7,89 (d, 2H, Ha, $N = 8,0$ Hz); 8,03 (d, 2H, Hb, $N = 8,0$ Hz); 8,06 (s, 1H, $\text{HC}=\text{N}$); 8,65 (“s”, 1H, NHCH_3); 9,98 (s, 1H, $\text{HC}=\text{O}$); 11,68 (s, 1H, NNH).

Tal y como aparece en la bibliografía^[245] la reacción anterior conduce a la monocondensación del dialdehído inicial. El producto formado –tal y como puede verse en la **Figura 5.4**– tiene un grupo aldehído susceptible de reaccionar nuevamente en una segunda reacción de condensación. Para este propósito, se escoge el hidrocloreuro de hidroxilamina debido a su solubilidad en los disolventes orgánicos habituales (cloroformo, acetona, metanol, diclorometano, etc.), sus características estructurales y su reactividad con el grupo C=O del sustrato de partida.

Así, con todo lo anterior y entre el amplio abanico de posibilidades, tal y como se muestra en la **Figura 5.5**, se establece que el orden de reactividad de los precursores nucleófilos escogidos sigue la secuencia siguiente en orden creciente de reactividad, hidroxilamina > tiosemicarbazida > ciclohexilamina > ligando macrocíclico^[246] > 2-(metiltio)anilina.

²⁴⁵ A. Pino-Cuevas, R. Carballo, E. M. Vázquez-López; *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, **2014**, 70, 926.

²⁴⁶ M. Vicente, R. Bastida, C. Lodeiro, A. Macías, A. J. Parola, L. Valencia, S. E. Spey; *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 6768.

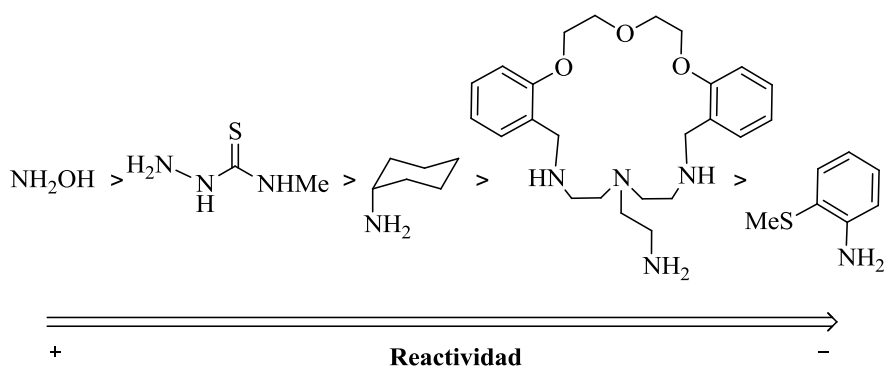


Figura 5.5. Orden de reactividad de los precursores nucleófilos empleados.

Esto se debe a que para el cloruro de hidroxilamina y la 4-metil-3-tiosemicarbazida existe el denominado *efecto α* –se refiere al aumento de la nucleofilia de una molécula debido a la presencia de un átomo electronegativo adyacente en posición α con un par de electrones solitario– propiciado en este caso, por un átomo de oxígeno o nitrógeno respectivamente, que confiere a la molécula un poder nucleófilo mayor que el de los otros precursores –mayor nucleofilia para la hidroxilamina que para la tiosemicarbazida por la mayor electronegatividad del oxígeno respecto al nitrógeno–.



Figura 5.6. Efecto α sobre cloruro de hidroxilamina y 4-metil-3-tiosemicarbazida.

A estos dos les siguen la ciclohexilamina y el ligando macrocíclico por tener la amina primaria unida a una cadena alifática cíclica y lineal, respectivamente. La secuencia de reactividad finaliza con la 2-(metiltio)anilina debido a que presenta una deslocalización del par electrónico del nitrógeno en el anillo aromático, lo que reduce el poder nucleofílico de la molécula.

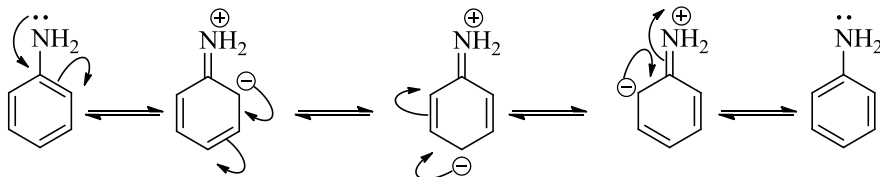


Figura 5.7. Deslocalización del par electrónico del nitrógeno sobre el anillo aromático.

Por todo ello, la hidroxilamina, NH_2OH , es *a priori* el nucleófilo ideal para esta posible activación.

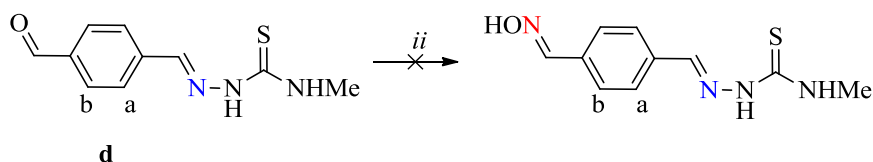


Figura 5.8. Condiciones de reacción: ii) $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ en relación molar hidroxilamina/ligando **d** 1:1, $\text{EtOH}:\text{H}_2\text{O}$ (25:75, v/v), NaOAc , 100°C , 5 h.

Para la síntesis de este producto, en un matraz de fondo redondo de 100 mL, se prepara una disolución de 0,1 g (0,5 mmol) del compuesto **d** en 30 cm^3 de una mezcla de etanol/agua al 25 % v/v. Sobre la misma, se añade NaOAc (1 eq.) y la cantidad correspondiente de amina (0,03 g; 0,5 mmol) –cloruro de hidroxilamina–. Se refluxe la disolución resultante durante 5 horas con agitación. Una vez transcurrido ese tiempo, el producto se precipita enfriando en un baño de hielo obteniéndose un sólido amarillo.

La posterior caracterización del compuesto obtenido permite constatar la no formación del derivado, y, a su vez, descartar este procedimiento para la síntesis de diiminas no simétricas.

Con este precedente, se propone un método alternativo, **Método 2**.

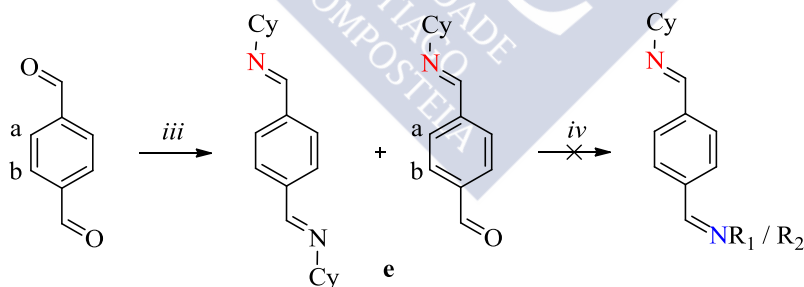
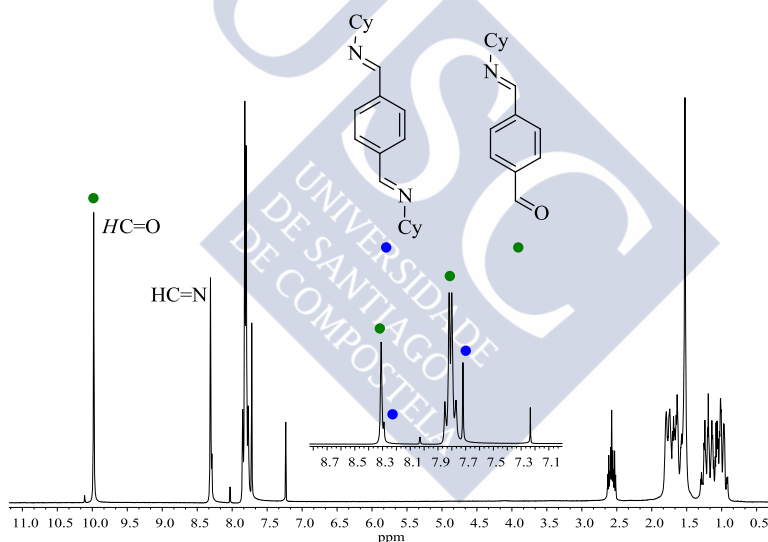


Figura 5.9. Mecanismo sintético propuesto para **Método 2**. iii) NH_2Cy en relación molar amina/dialdehído 1:1, tolueno, 80°C , 8 h. Cromatografía en columna; SiO_2 , $\text{EtOAc}:\text{hexano}$ (3:1, v/v). iv) NH_2R en relación molar amina/ligando **e** 1:1, $\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$, CHCl_3 seco, 80°C , 8 h; $\text{NH}_2\text{NHC}(=\text{S})\text{NHMe}$, EtOH , 70°C , 4 h.

Método 2.^[247] En un matraz de fondo redondo de 50 mL, se mezclan 0,5 g (3,73 mmol) de tereftalaldehído y la cantidad correspondiente de ciclohexilamina (0,4 g; 3,73 mmol) en 20 cm³ de tolueno. Se refluje la disolución resultante bajo agitación magnética durante 8 horas, con un aparato Dean-Stark. Una vez transcurrido el tiempo necesario, se deja enfriar y se concentra a vacío. Seguidamente se purifica por cromatografía en columna, para resolver la mezcla de productos existente. Tras la purificación, el producto se aísla con un rendimiento del 20 % con restos del compuesto resultante de la doble condensación.

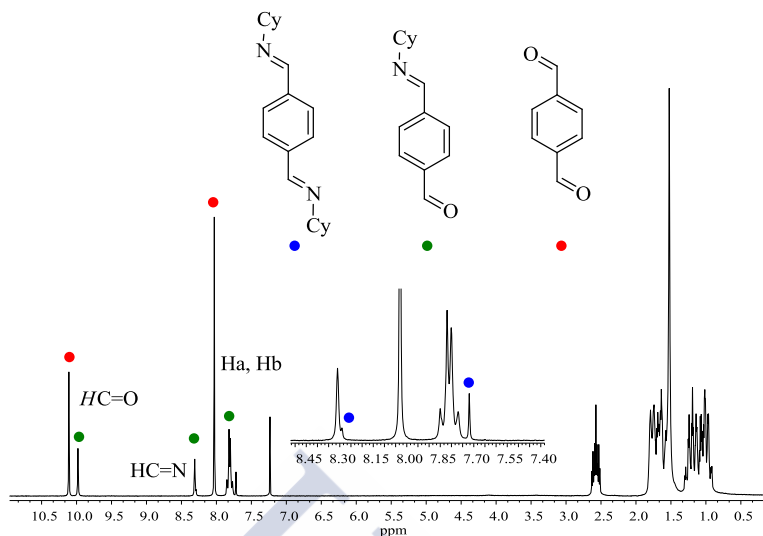
(e) Rendimiento 20 %. ¹H RMN (250 MHz, CHCl₃, 298 K): δ_H (ppm): (compuesto ●): 1,1-1,9 (m, 20H, Cy); 2,53 (m, 2H, H1); 7,72 (s, 4H, Ha); 8,28 (s, 2H, HC=N); (compuesto ●): 1,1-1,9 (m, 10H, Cy); 2,53 (m, 1H, H1); 7,82 (d, 2H, Hb, $N = 8,2$ Hz); 7,84 (d, 2H, Ha, $N = 8,2$ Hz); 8,31 (s, 1H, HC=N); 9,98 (s, 1H, HC=O).



Espectro 5.1. Espectro de RMN de ¹H del ligando e. Se puede observar la existencia de dos especies, la especie en azul corresponde al subproducto diiminado y la especie en verde al producto resultante de la monocondensación.

Con objeto de optimizar esta síntesis, la reacción se controló durante las primeras horas mediante espectroscopia de RMN de ¹H.

²⁴⁷ S. Okamoto, H. Meguro; Soken Chemical & Engineering Co., Ltd., Japan, **2011**, 97.



Espectro 5.2. Espectro de RMN de ^1H del ligando **e**. Obsérvese la existencia de tres especies en proporción 1,00:0,51:0,10. La especie en azul corresponde al subproducto diiminado, la especie en verde al producto resultante de la monocondensación y la especie roja al dialdehído de partida.

Después de una hora de reacción se detecta un aumento notable del subproducto diimino, lo que va en detrimento de la formación del compuesto **e**. Con este experimento, no se puede resolver el problema de la coexistencia de los distintos sistemas. Así que, con todo, se decide continuar con la síntesis de la diimina no simétrica derivada del ligando **e** al postularse que la presencia de ambas estructuras no influye negativamente en la obtención de la misma.

La síntesis de la diimina no simétrica se intenta partiendo directamente de una disolución del ligando **e**, en 30 cm³ de cloroformo seco o etanol, por reacción con la amina primaria correspondiente, a reflujo, con tiempos de reacción de 4-8 h. A pesar de variar las condiciones de reacción, tampoco se consigue la síntesis del ligando asimétrico por este método.

Método 3. Una tercera alternativa, consiste en la protección de uno de los aldehídos con 1,2-etilendiol. Para llevar a cabo esta reacción, se introducen en un matraz de fondo redondo de 100 mL, 0,1 g (0,75 mmol) de tereftalaldehído y 0,04 g (0,75 mmol) de 1,2-etilendiol y se disuelven en 30 cm³ de tolueno. Se calienta la reacción a reflujo durante 8 h, tras las cuales se deja enfriar y se elimina el disolvente, obteniéndose el ligando **f**.

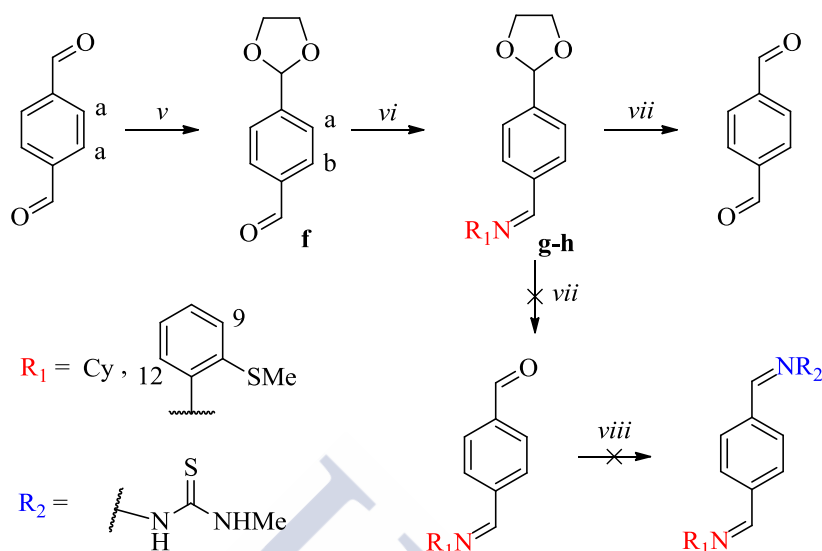


Figura 5.10. Esquema propuesto para **Método 3**. v) $\text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ en relación molar diol/dialdehído 1:1, tolueno, 100°C , 8 h. vi) NH_2R en relación molar amina/aldehído 1:1, (g) NH_2Cy y (h) $\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$, CHCl_3 seco, 80°C , 8 h. vii) ácido acético/ H_2O , T. amb, 24 h.

(f) Rendimiento 84 %. $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3$ (178,18). Análisis CHNS: teórico, C, 67,4; H, 5,7; experimental, C, 68,7; H, 7,3. ^1H RMN (250 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ_{H} (ppm): 4,42 (s, 4H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$); 5,81 (s, 1H, $-\text{OCHO}-$); 7,67 (d, 2H, Ha, $N = 8,8$ Hz); 7,89 (d, 2H, Hb, $N = 8,8$ Hz); 9,92 (s, 1H, $\text{HC}=\text{O}$).

Posteriormente, la formación de los ligandos **g** y **h** se llevó a cabo por condensación de cantidades equimolares del aldehído y de la amina primaria correspondiente a reflujo en cloroformo seco para evitar la hidrólisis del grupo protector.

Tabla 5.1 Cantidades de reactivos empleadas en la síntesis de los ligandos **g-h**.

Compuesto	Ligando f		Amina		
	g	mmol		g	mmol
g	0,05	0,28	Cy	0,03	0,28
h	0,05	0,28	$\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	0,04	0,28

(g) Rendimiento 78 %. $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{NO}_2$ (259,34). Análisis CHNS: teórico, C, 74,1; H, 8,2; N, 5,4; experimental, C, 73,7; H, 7,8; N, 5,6. IR (KBr, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1630 ($\text{C}=\text{N}$). ^1H RMN (250 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ_{H} (ppm): 1-2 (m, 10H, Cy); 3,17 (m, 1H, H1); 4,42 (s, 4H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$); 5,81 (s, 1H, $-\text{OCHO}-$); 7,45 (d, 2H, Ha, $N = 8,3$ Hz); 7,76 (d, 2H, Hb, $N = 8,3$ Hz); 8,28 (s, 1H, $\text{HC}=\text{N}$).

(h) Rendimiento 69 %. $C_{17}H_{17}NO_2S$ (299,39). Análisis CHNS: teórico, C, 68,2; H, 5,7; N, 4,7; S, 10,7; experimental, C, 67,6; H, 5,9; N, 5,1; S, 11,2. IR (KBr, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1638 (C=N). ^1H RMN (250 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ_{H} (ppm): 2,48 (s, 3H, SCH_3); 4,42 (s, 4H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$); 5,81 (s, 1H, $-\text{OCHO}-$); 7,01-7,28 (m, 4H, H9, H10, H11, H12); 7,45 (d, 2H, Ha, $N = 8,2$ Hz); 7,76 (d, 2H, Hb, $N = 8,2$ Hz); 8,45 (s, 1H, $\text{HC}=\text{N}$).

El proceso de escisión del acetal formado como grupo protector en los ligandos **g** y **h** para la obtención del grupo aldehído libre se lleva a cabo por disolución de 0,02 g del ligando correspondiente en una mezcla al 56% v/v de ácido acético/agua durante 24 h a temperatura ambiente. Transcurrido ese tiempo, el ácido acético se elimina a vacío, y el residuo se extrae con $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$. La fase orgánica extraída se seca con sulfato sódico anhidro, se filtra y se concentra a sequedad obteniéndose un sólido beige, para ambos casos. El análisis de los espectros permite observar que la reacción esperada no tiene lugar ya que debido a la presencia del ácido acético, se produce la hidrólisis ácida de ambos ligandos **g** y **h** (obteniéndose el dialdehído de partida) según el siguiente mecanismo –Figura 5.11–:

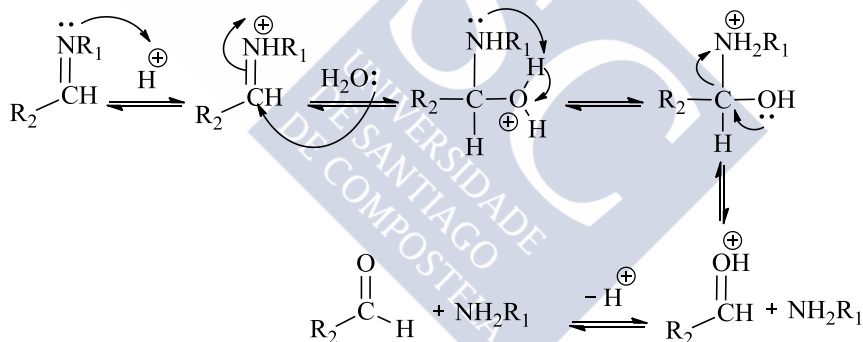


Figura 5.11. Hidrólisis ácida de los ligandos **g** y **h**.

Ante estas limitaciones, se descarta la posibilidad de formar una diimina no simétrica y sus derivados metalados correspondientes mediante estos tres métodos.

5.2.2 Síntesis de las diiminas simétricas i-o

La síntesis de los ligandos **i-o** de fórmula general $\text{Ar}\{\text{C}(\text{R}_2)=\text{NR}_1\}_2$, se lleva a cabo por condensación de una amina primaria con los dialdehídos o dicetonas aromáticas correspondientes en relación molar 2:1, en cloroformo a reflujo durante 8 horas en un Dean-Stark modificado (diiminas **i-k**, Método 1) o en agua a temperatura ambiente durante 4 horas (diimina **i-o**, Método 2).

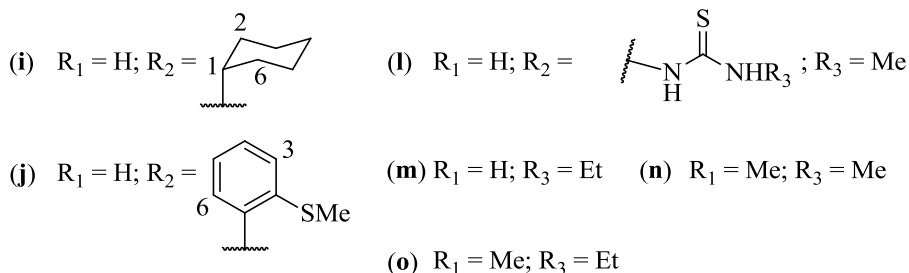


Figura 5.12. Esquema de síntesis de los ligandos **i-o**. Condiciones de reacción: *i)* **Método 1:** CHCl₃, reflujo, 8 h (**i y j**). *ii)* **Método 2:** H₂O/HCl, T. amb., 4 h (**l-o**).

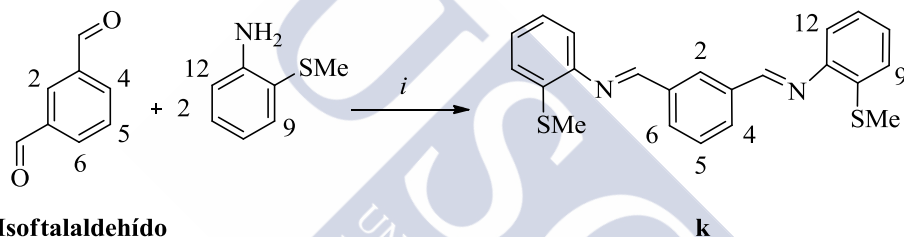


Figura 5.13. Esquema de síntesis del ligando **k** derivado de isoftalaldehído. Condiciones de reacción: *i)* **Método 1:** CHCl₃, reflujo, 8 h.

Método 1. En un matraz de fondo redondo de 50 mL, se mezclan 0,3 g (2,24 mmol) de aldehído –tereftalaldehído o isoftalaldehído– y la cantidad correspondiente de amina (2 eq.) –ciclohexilamina o 2-(metiltio)anilina– en 30 cm³ de cloroformo. Se refluje la disolución resultante durante 8 horas, con agitación mecánica, en un Dean-Stark modificado. Una vez transcurrido este tiempo, se elimina el disolvente a vacío observándose la formación de un precipitado de color amarillo –para los ligandos **i** y **k**–; y blanco –para el ligando **j**–.

Tabla 5.2. Cantidades de reactivos empleadas en la síntesis de los ligandos **i-k**.

	Aldehído			Amina		
Compuesto		g	mmol		g	mmol
i	Tereftalaldehído	0,3	2,24	NH ₂ Cy	0,45	4,48
j	Tereftalaldehído	0,3	2,24	CH ₃ SC ₆ H ₄ NH ₂	0,62	4,48
k	Isoftalaldehído	0,3	2,24	CH ₃ SC ₆ H ₄ NH ₂	0,62	4,48

(i) Rendimiento 94 %. $C_{20}H_{28}N_2$ (296,45). Análisis CHNS: teórico, C, 81,0; H, 9,5; N, 9,5; experimental, C, 80,7; H, 9,8; N, 9,5. IR (KBr, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1638 (C=N). ^1H RMN (250 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ_{H} (ppm): 1,00-2,00 (m, 20H, ciclohexilamina); 3,17 (m, 2H, H1); 7,72 (s, 4H, Ha); 8,28 (s, 2H, HC=N).

(j) Rendimiento 99 %. $C_{22}H_{20}N_2S_2$ (376,53). Análisis CHNS: teórico, C, 70,2; H, 5,4; N, 7,4; S, 17,0; experimental, C, 68,0; H, 5,4; N, 7,4; S, 17,3. IR (KBr, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1622 (C=N). ^1H RMN (250 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ_{H} (ppm): 2,48 (s, 6H, SCH_3); 7,01-7,26 (m, 8H, H3, H4, H5, H6); 8,05 (s, 4H, Ha); 8,45 (s, 2H, HC=N).

(k) Rendimiento 97 %. $C_{22}H_{20}N_2S_2$ (376,53). Análisis CHNS: teórico, C, 70,2; H, 5,4; N, 7,4; S, 17,0; experimental, C, 69,1; H, 5,2; N, 7,1; S, 16,7. IR (KBr, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1626 (C=N). ^1H RMN (250 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ_{H} (ppm): 2,48 (s, 6H, SCH_3); 7,03-7,24 (m, 8H, H9, H10, H11, H12); 7,50 (t, 1H, H5, $^3J(\text{H5H6}) = 7,4$ Hz); 8,05 (dd, 2H, H4, H6, $^4J(\text{H4H6}) = 7,6$ Hz, $^3J(\text{H4H5}) = 2,0$ Hz); 8,33 (s, 1H, H2); 8,48 (s, 2H, HC=N).

Método 2. En un matraz Erlenmeyer de 100 mL se disuelven 0,5 g de tiosemicarbazida en 40 cm^3 de agua. Se añaden 6 gotas de ácido clorhídrico comercial (37 % de pureza) y se agita la mezcla hasta su total disolución. A continuación, se añade la cantidad correspondiente de aldehído o cetona –tereftalaldehído o 1,4-diacetilbenceno– y se agita a temperatura ambiente durante 4 h, dando lugar a un sólido beige (en todos los casos) que se filtra y se seca a vacío.

Tabla 5.3 Cantidades de reactivos empleadas en la síntesis de los ligandos l-o.

Compuesto	Tiosemicarbazida			Aldehído/ Cetona		
		g	mmol		g	mmol
l	$R_3 = \text{Me}$	0,5	4,75	Tereftalaldehído	0,32	2,38
m	$R_3 = \text{Et}$	0,5	4,19	Tereftalaldehído	0,28	2,10
n	$R_3 = \text{Me}$	0,5	4,75	1,4-Diacetilbenceno	0,38	2,38
o	$R_3 = \text{Et}$	0,5	4,19	1,4-Diacetilbenceno	0,34	2,10

(l) Rendimiento 93 %. $C_{12}H_{16}N_6S_2$ (308,43). Análisis CHNS: teórico, C, 46,7; H, 5,2; N, 27,5; S, 20,8; experimental, C, 46,2; H, 5,6; N, 25,7; S, 19,7. IR (KBr, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1608 (C=N); 824 (C=S); 3205, 3385 (N-H). ^1H RMN (250 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 298 K): δ_{H} (ppm): 2,98 (d, 6H, NHCH_3 , $^3J(\text{NHCH}_3) = 4,4$ Hz); 7,79 (s, 4H, Ha); 8,01 (s, 2H, HC=N); 8,53 (m, 2H, NHCH_3); 11,51 (sa, 2H, NNH).

(**m**) Rendimiento 91 %. $C_{14}H_{20}N_6S_2$ (336,48). Análisis CHNS: teórico, C, 50,0; H, 6,0; N, 25,0; S, 19,0; experimental, C, 49,9; H, 5,9; N, 24,9; S, 19,1. IR (KBr, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1598 (C=N); 811 (C=S); 3173, 3378 (N-H). ^1H RMN (250 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ_{H} (ppm): 1,15 (t, 6H, NHCH_2CH_3 , $^3J(\text{CH}_2\text{CH}_3) = 7,1$ Hz); 3,65 (dc, 4H, NHCH_2CH_3 , $^3J(\text{CH}_2\text{CH}_3) = 7,1$ Hz, $^3J(\text{NHCH}_2) = 5,3$ Hz); 7,81 (s, 4H, Ha); 8,10 (s, 2H, $\text{HC}=\text{N}$); 8,23 (t, 2H, NHEt , $^3J(\text{NHCH}_2) = 5,3$ Hz); 9,15 (sa, 2H, NNH).

(**n**) Rendimiento 88 %. $C_{14}H_{20}N_6S_2$ (336,48). Análisis CHNS: teórico, C, 50,0; H, 6,0; N, 25,0; S, 19,0; experimental, C, 49,9; H, 6,3; N, 24,7; S, 18,7. IR (KBr, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1610 (C=N); 817 (C=S); 3198, 3381 (N-H). ^1H RMN (250 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 298 K): δ_{H} (ppm): 2,43 (s, 6H, CH_3); 2,96 (d, 6H, NHCH_3); 7,78 (s, 4H, Ha); 8,53 (m, 2H, NHCH_3); 11,50 (sa, 2H, NNH).

(**o**) Rendimiento 95 %. $C_{16}H_{24}N_6S_2$ (364,53). Análisis CHNS: teórico, C, 52,7; H, 6,6; N, 23,1; S, 17,6; experimental, C, 52,2; H, 6,9; N, 22,9; S, 18,1. IR (KBr, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1603 (C=N); 808 (C=S); 3167, 3383 (N-H). ^1H RMN (250 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 298 K): δ_{H} (ppm): 1,20 (t, 6H, NHCH_2CH_3 , $^3J(\text{CH}_2\text{CH}_3) = 7,3$ Hz); 2,52 (s, 6H, CH_3); 3,72 (dc, 4H, CH_2CH_3 , $^3J(\text{CH}_2\text{H}_3) = 7,3$ Hz, $^3J(\text{NHCH}_2) = 5,1$ Hz); 7,79 (s, 4H, Ha); 8,30 (t, 2H, NHEt , $^3J(\text{NHCH}_2) = 5,1$ Hz); 11,53 (sa, 2H, NNH).

Teniendo en cuenta las consideraciones de los antecedentes bibliográficos^[248,249] se han diseñado los ligandos **l**, **m**, **n** y **o**, para corroborar, en este caso, de qué manera la naturaleza del sustituyente R_1 (**Figura 5.14**) influye en la ciclometalación de estos ligandos. Se espera que los derivados $R_1 = \text{Me}$, Et permitan la ciclometalación mientras que el ligando con $R_1 = \text{H}$ forme compuestos de coordinación. Además, también se espera que la presencia de sustituyentes metilo o etilo (R_3 , **Figura 5.14**) sobre el nitrógeno N_1 pueda conllevar un notable incremento de la solubilidad del ligando al pasar de $R_3 = \text{Me}$ a $R_3 = \text{Et}$, tal y como se comprobó en casos anteriores.

²⁴⁸ T. S. Lobana, G. Bawa, G. Hundal, A. P. S. Pannu, R. J. Butcher, B.-J. Liaw, C. W. Liu; *Polyhedron*, **2007**, 26, 4993.

²⁴⁹ T. S. Lobana, P. Kumari, R. J. Butcher, T. Akitsu, Y. Aritake, J. Perles, F. J. Fernández, M. C. Vega; *J. of Organomet. Chem.*, **2012**, 701, 17.

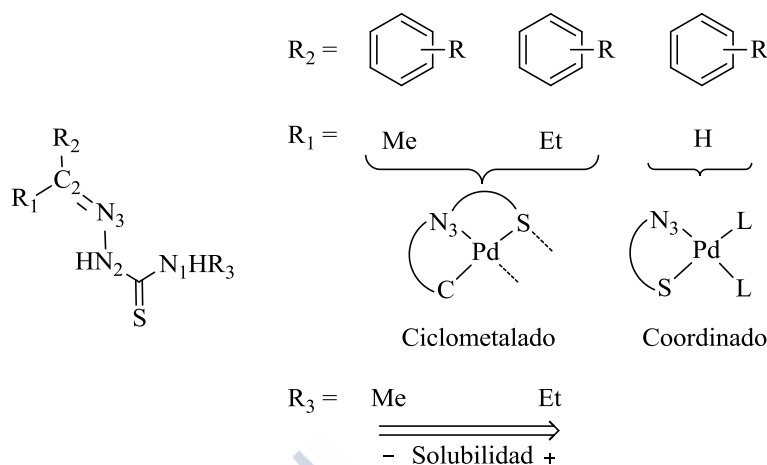


Figura 5.14. Influencia de la naturaleza de los sustituyentes, R_1 en el carbono C_2 para formar complejos ciclometalados o coordinados derivados de tiosemicarbazidas; e influencia de R_3 en N_1 para incrementar la solubilidad.

5.2.3 Caracterización de las diiminas simétricas i-o

5.2.3.1 Análisis Elemental

Los análisis elementales de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre de los ligandos **i-o** están de acuerdo con los valores esperados, lo cual demuestra el grado de pureza de los compuestos.

5.2.3.2 Espectroscopia Infrarroja

Los espectros de infrarrojo registrados para los ligandos **i-k** presentan una banda intensa en torno a $1613\text{--}1637\text{ cm}^{-1}$ atribuible a la vibración de tensión del enlace $C=N$, tal y como era de esperar para una imina diconjugada del tipo $\text{Ar}\{\text{C}(\text{H})=\text{NAr}\}_2$. De conformidad con la bibliografía,^[250] el valor atribuible a la vibración de tensión del enlace $C=N$ en las diiminas **i-o**, se ajusta al intervalo de absorción esperado para una imina de fórmula $\text{Ar}\{\text{C}(\text{R}_2)=\text{NR}_1\}_2$, $1560\text{--}1610\text{ cm}^{-1}$.

También se observa la presencia de absorciones correspondientes a los grupos $C=S$ y $NN\text{--}H$ –hidrazínico (NNH) y amídico (NHR)– para los ligandos **i-o** en la región comprendida entre $805\text{--}830\text{ cm}^{-1}$ y $3000\text{--}3550\text{ cm}^{-1}$, respectivamente.

²⁵⁰ D. M. Wiles, T. Suprunchuk; *Can. J. Chem.*, **1969**, 47, 1087.

5.2.3.3 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear

Los espectros de RMN de ^1H de las tiosemicarbazonas **l**, **n** y **o**, fueron registrados en $\text{DMSO}-d_6$, único disolvente en el que son solubles.

El rasgo más destacable de los espectros de RMN de ^1H de las diiminas simétricas **i-m** es la presencia de un singlete en torno a 8,0-9,0 ppm debido al protón imínico, $\text{HC}=\text{N}$. Una característica común a todos los espectros de RMN de ^1H –a excepción del ligando **k**–, es la señal singlete en el intervalo comprendido entre 7–8 ppm asignable a la resonancia de los protones equivalentes Ha. En el caso del ligando **i** se observan las señales correspondientes al grupo ciclohexilamina, entre 1,00-2,00 ppm y a 3,17 ppm la señal multiplete del protón H1 perteneciente al carbono del anillo ciclohexilo más próximo al nitrógeno.

Por lo que respecta a la caracterización de los ligandos **j** y **k** por RMN, cabe destacar que la señal del grupo tiometilo ($-\text{SCH}_3$) aparece como un singlete que integra por seis protones en torno a 2,50 ppm.

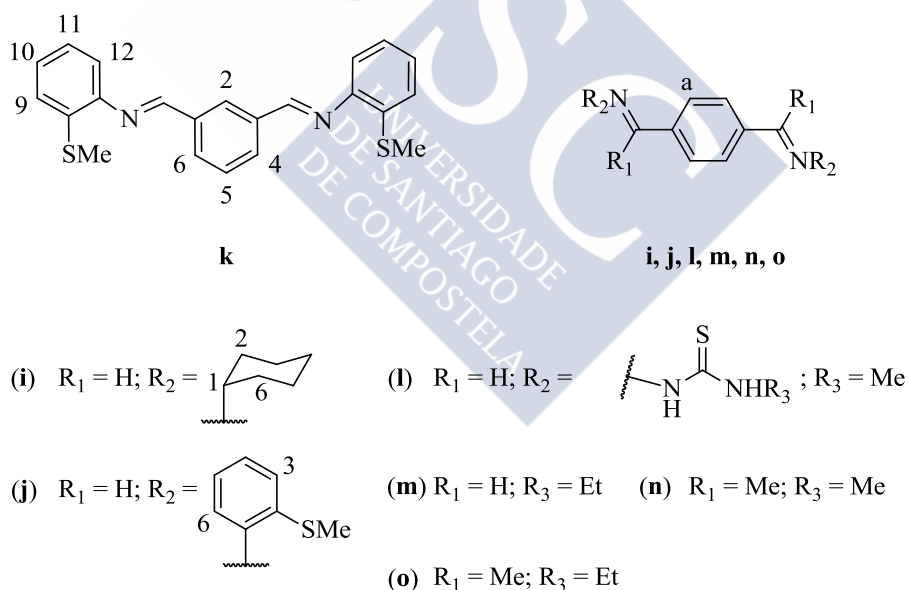
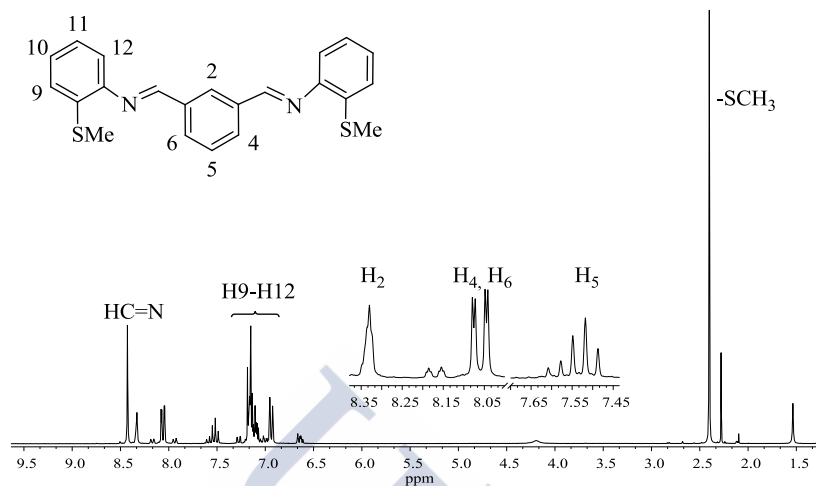
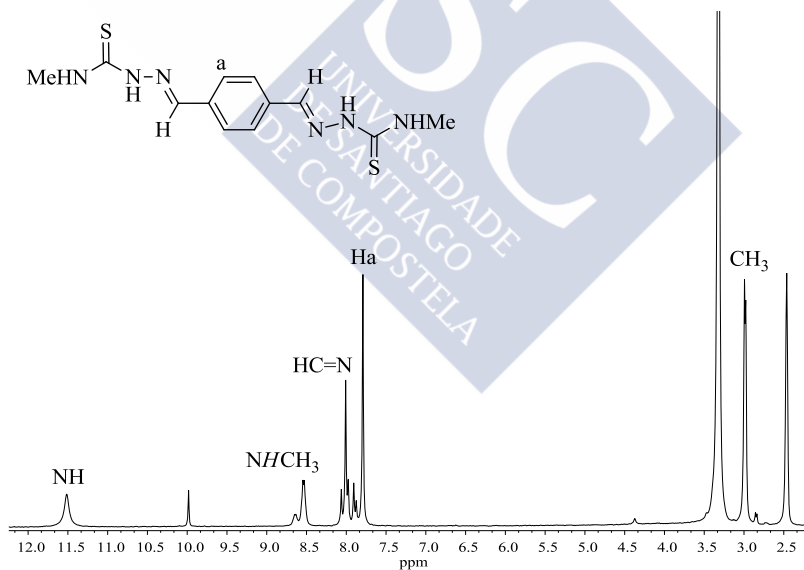


Figura 5.15. Diiminas simétricas. Numeración de átomos.



Espectro 5.3. Espectro de RMN de ^1H (250 MHz, CDCl_3 , 298 K) del ligando **k**.



Espectro 5.4. Espectro de RMN de ^1H (250 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 298 K) del ligando **l**.

Por otro lado, en los ligandos tiosemicarbazona dobles **l-m** el protón hidrazínico se encuentra desapantallado (singlete ancho *ca.* 9,1-11,5 ppm). El protón tioamídico, *NHR*, presenta una señal multiplete a 8,5 ppm –para **l** y **n**, donde $R_3 = \text{Me-}$ y una señal triplete a 8,3 ppm –para **m** y **o**, donde $R_3 = \text{Et-}$. La señal en torno a 2,40-2,50 ppm –**n**, **o**– corresponde al grupo MeC=N .

Tabla 5.4. Desplazamientos químicos seleccionados de los espectros de RMN de ^1H , en ppm, para las diiminas **i-o**. La multiplicidad de la señal se indica entre paréntesis.

^1H RMN	$\delta_{\text{H}}(\text{SCH}_3)$	$\delta_{\text{H}}(\text{Ha})$	$\delta_{\text{H}}(\text{NHR})$	$\delta_{\text{H}}(\text{HC=N})$	$\delta_{\text{H}}(\text{NH})$
i ^a	-	7,72 (s)	-	8,28 (s)	-
j ^a	2,48 (s)	8,05 (s)	-	8,45 (s)	-
k ^a	2,48 (s)	-	-	8,48 (s)	-
l ^b	-	7,79 (s)	8,53 (m)	8,01 (s)	11,51 (sa)
m ^a	-	7,81 (s)	8,23 (t)	8,10 (s)	9,15 (sa)
n ^b	-	7,78 (s)	8,53 (m)	-	11,50 (sa)
o ^b	-	7,79 (s)	8,30 (t)	-	11,53 (sa)

^a Espectro de RMN de ^1H registrado en 250 MHz, CDCl_3 , 298 K. ^b Espectro de RMN de ^1H registrado en 250 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 298 K.

5.3 Síntesis y caracterización de compuestos metalados derivados de los ligandos **i-o**

En este apartado se tratará la síntesis y caracterización de los compuestos metalados **1i-1o**. Se estudiarán por un lado, los compuestos diciclometalados derivados de los ligandos **i-k**, y por otro los derivados de los ligandos **l-o**.

5.3.1 Síntesis de los compuestos diciclometalados derivados de los ligandos **i-k**

Se han realizado una serie de ensayos con el fin de procurar las condiciones de reacción óptimas para llevar a cabo la síntesis de los compuestos ciclometalados con ligando acetato –puente o terminal– **1i-1k**, donde se ha variado, fundamentalmente, el disolvente, la temperatura y el tiempo de reacción.

Las diferentes síntesis se han ensayado en ácido acético $-95\text{ }^{\circ}\text{C}$ -, acetona $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ - y tolueno $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ -, empleando una relación molar entre la sal $-\text{Pd}(\text{OAc})_2-$ y la diimina de 2:1. El tiempo de reacción varió entre 4 y 24 h, según el caso.

Sobre las diferentes condiciones empleadas en la síntesis de los compuestos ciclometalados con ligando acetato detalladas en la **Figura 5.16**, cabe indicar que tal y como se observa en el esquema, las síntesis realizadas en ácido acético glacial y acetona para el ligando **i**, condujeron a dos compuestos ciclometalados diferentes.

En primer lugar, y según la amplia bibliografía reseñada,^[251-255] la reacción de ciclopaladación de la base de Schiff **i** se intenta en ácido acético glacial, durante 4 h, empleando cantidades estequiométricas en relación 2:1 con $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ como agente metalante, para dar lugar al compuesto diciclometalado esperado **1i**. En lugar de éste, la reacción conduce inesperadamente al metalociclo endocíclico de cinco átomos **1_ai** con un grupo imina hidrolizado.

Tal y como detalla la **Figura 5.16**, la preparación del compuesto **1_ai** se lleva a cabo del siguiente modo, en un balón Schlenk de 100 mL se introduce el ligando **i** (0,3 g; 0,89 mmol) y acetato de paladio (0,2 g; 0,89 mmol) en 25 cm³ de ácido acético glacial bajo atmósfera de nitrógeno, obteniéndose una disolución de color marrón. La reacción se calienta a reflujo durante 4 horas, formándose *in situ* paladio cerovalente. Finalizada la reacción, se elimina el residuo de Pd(0) por filtración y el disolvente se elimina a vacío. El aceite obtenido, se disuelve en diclorometano y se cromatografía en columna rellena de gel de sílice, recogiendo una banda naranja que se eluye con diclorometano/etanol (99:1, v/v).

(**1_ai**) Rendimiento 67 %. $\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_6\text{Pd}_2$ (759,50). Análisis CHNS: teórico, C, 50,6; H, 5,0; N, 3,7; experimental, C, 50,4; H, 5,0; N, 3,3. IR (KBr, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1690 (C=O), 1573 (COO)_{as}, 1417 (COO)_s, 1605 (C=N). ¹H RMN (250 MHz, CDCl₃, 298 K): δ_{H} (ppm): 1,00-2,00 (m, 10H, Cy); 2,18 (s, 3H, CH₃COO-); 4,32 (m, 1H, H7); 7,20 (d, 1H, H3, ³J(H3H2) = 7,5 Hz); 7,34 (s, 1H, H6); 7,50 (d, 1H, H2, ³J(H2H3) = 7,5 Hz); 7,55 (s, 1H, H=CN); 9,92 (s, 1H, HC=O).

²⁵¹ M. Gómez, J. Granell, M. Martínez; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 37.

²⁵² M. Gómez, J. Granell, M. Martínez; *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 217.

²⁵³ J. Albert, J. Granell, R. Tavera; *J. Organomet. Chem.*, **2003**, 667, 192.

²⁵⁴ J. Albert, R. Bosque, L. D'Andrea, J. Granell, M. Font-Bardia, T. Calvet; *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2011**, 2011, 3617.

²⁵⁵ J. Singh, D. Kumar, N. Singh, A. J. Elias; *Organometallics*, **2014**, 33, 1044.

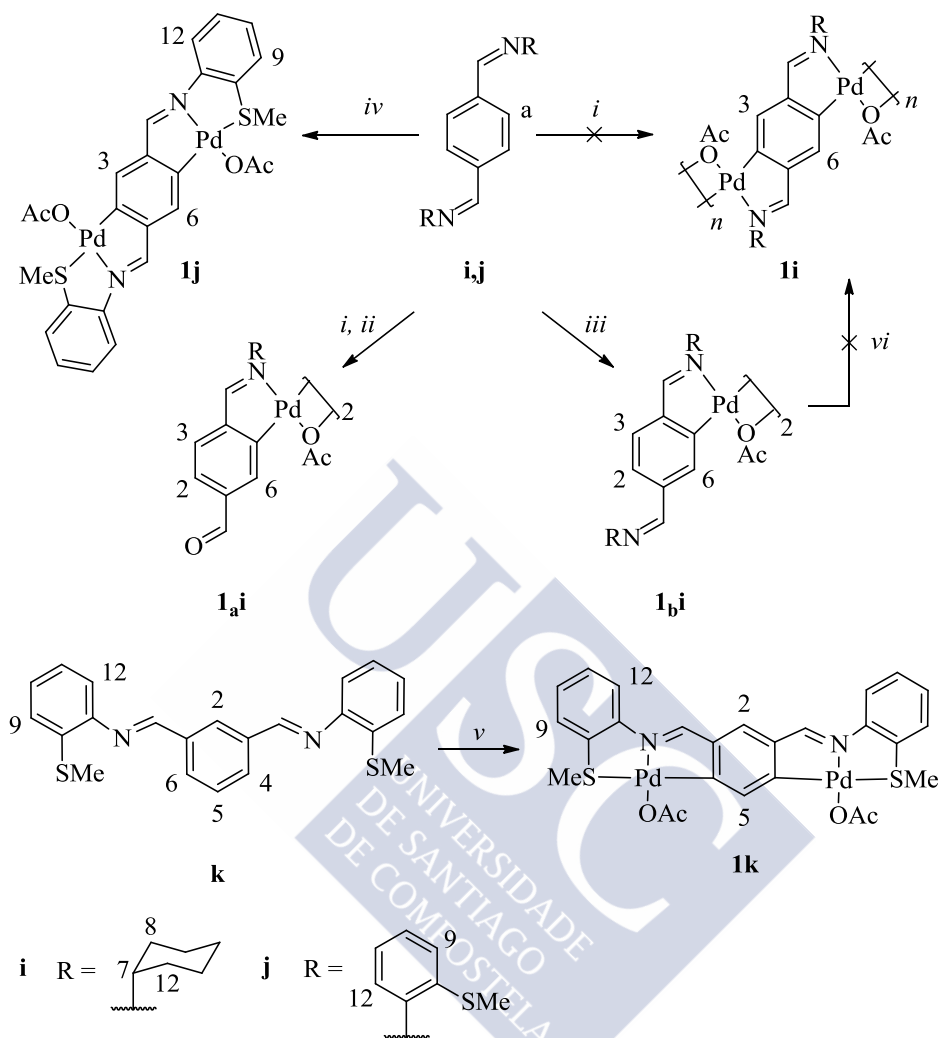


Figura 5.16. Esquema de síntesis de los compuestos dimetalados derivados de los ligandos **i-k**. Condiciones de reacción: *i*) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ en relación molar $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{diimina}$ 2:1, ácido acético, reflujo, 4 h. *ii*) Cromatografía en columna; SiO_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{EtOH}$ (1 %, v/v). *iii*) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ en relación molar $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{diimina}$ 2:1, acetona, 30 °C, 24 h. *iv*) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ en relación molar $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{diimina}$ 2:1, ácido acético seco, 95 °C, 4 h. *v*) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ en relación molar $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{diimina}$ 2:1, tolueno seco, 60 °C, 4 h. *vi*) $\text{Cy}/\mathbf{1}_{bi}$, CHCl_3 , 80 °C, 8 h.

Esta hidrólisis, posiblemente, sea uno de los mayores inconvenientes en la síntesis de iminas y sus derivados. Esta reacción, estudiada por diversos autores,^[256] consiste básicamente en la adición de una molécula de agua al enlace $\text{C}=\text{N}$, con la consecuente expulsión de la amina (**Figura 5.11**). Dicha

²⁵⁶ E. H. Cordes, W. P. Jencks; *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 2843.

reacción está catalizada en medio ácido. Así, que según el pH del medio y de los sustituyentes de la imina, ésta experimentará mayor o menor estabilidad frente a la hidrólisis.

Por este motivo, se varían las condiciones de reacción a más suaves y apróticas (**Figura 5.17**). De este modo, la síntesis de **1_bi** en acetona, conduce a la formación del complejo monociclometalado sin indicio de hidrólisis del grupo imínico.

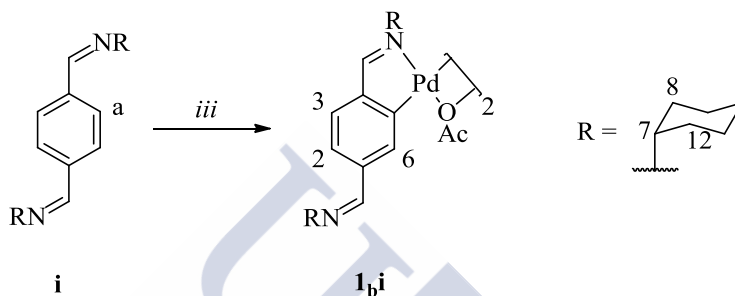


Figura 5.17. Esquema de síntesis de **1_bi** en condiciones suaves y apróticas. Condiciones de reacción: *iii*) Pd(OAc)₂ en relación molar Pd(OAc)₂/diimina 2:1, acetona, 30 °C, 24 h.

En un matraz de fondo redondo de 50 mL se añaden 0,05 g (0,15 mmol) del ligando **i** y Pd(OAc)₂ en cantidad estequiométrica, 1:2 en 15 mL de acetona. La reacción se deja durante 24 horas en agitación a 30 °C. Transcurrido ese tiempo, se separa por centrifugación el sólido formado y el disolvente se elimina a vacío en el rotavapor, obteniéndose un sólido amarillo que se caracteriza como **1_bi**.

(**1_bi**) Rendimiento 53 %. C₄₄H₆₀N₄O₄Pd₂ (921,81). Análisis CHNS: teórico, C, 57,3; H, 6,6; N, 6,1; experimental, C, 57,6; H, 6,8; N, 5,7. IR (KBr, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1608 (C=N), 1567 (COO)_{as}, 1419 (COO)_s. ¹H RMN (250 MHz, CDCl₃, 298 K): δ_{H} (ppm): 1,00-2,00 (m, 20H, Cy); 2,20 (s, 3H, CH₃COO-); 4,34 (m, 2H, H7); 6,40 (s, 1H, H6); 7,19 (d, 1H, H2, ³J(H2H3 = 7,7 Hz)); 7,75 (s, 1H, HC=N); 8,5 (s, 1H, HC=N); 9,40 (d, 1H, H3, ³J(H3H2 = 7,7 Hz)).

Dado que ambos métodos de síntesis no dan lugar al complejo doblemente ciclometalado que se persigue **-1i-**, se desestima la preparación del complejo en estas condiciones.

Asimismo y debido a la similitud estructural entre los ligandos **i** y **j**, se intentaron sintetizar los complejos derivados del ligando **j** por los mismos métodos anteriormente comentados, sin embargo, los resultados obtenidos difieren de los alcanzados con el ligando **i**. Con el ligando **j** sólo se obtiene el complejo doblemente ciclometalado **1j**, en ácido acético seco a 95 °C agitando

durante 4 horas. Para evitar la posible hidrólisis del compuesto **1j**, es necesario secar previamente el disolvente.

Un aspecto fundamental que se ha de tener en cuenta y que posiblemente haya repercutido positivamente en la formación tanto del compuesto **1j** como en la de **1k** es la sustitución en posición *orto* del anillo no ciclometalado, lo que confiere a la base de Schiff mayor resistencia a la hidrólisis respecto a sus homólogas en posición *meta* y en *para*.

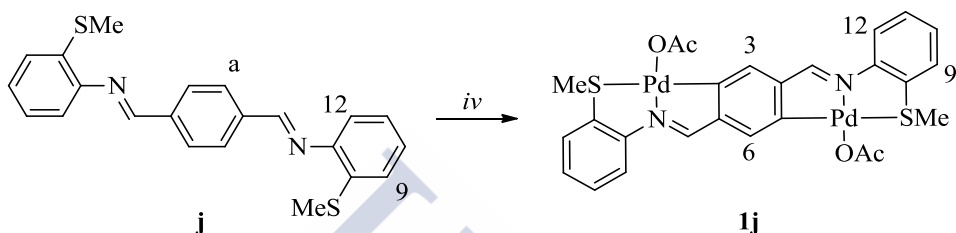


Figura 5.18. Esquema de síntesis del complejo **1j**. Condiciones de reacción: iv) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ en relación molar $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{diimina}$ 2:1, ácido acético seco, 95 °C, 4 h.

En un balón Schlenk de 50 mL se introducen el ligando **j** (0,3 g; 0,79 mmol) y el acetato de paladio (II) (0,4 g; 1,59 mmol) y se añaden 15 cm³ de ácido acético seco con una jeringa previamente purgada, bajo atmósfera de nitrógeno. A continuación, se calienta hasta reflujo durante 4 h a 95 °C. Una vez finalizada la reacción se filtra y al precipitado obtenido se le realiza una extracción en un embudo Soxhlet con diclorometano, obteniéndose así una disolución de color rojo que se seca con sulfato sódico anhidro, se filtra y se concentra hasta sequedad obteniéndose un sólido que se caracteriza como **1j**.

(**1j**) Rendimiento 71 %. $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4\text{Pd}_2\text{S}_2$ (705,45). Análisis CHNS: teórico, C, 44,3; H, 3,4; N, 4,0; S, 9,1; experimental, C, 44,7; H, 3,3; N, 3,9; S, 9,1. IR (KBr, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1614 (C=N), 1584 (COO)_{as}, 1384 (COO)_s. ¹H RMN (250 MHz, DMSO-*d*₆, 298 K): δ_{H} (ppm): 1,95 (s, 3H, CH₃COO-); 2,84 (s, 3H, SCH₃); 7,42-7,54 (m, 3H, H9, H10, H11); 7,80 (d, 1H, H12); 8,09 (d, 2H, H3, H6); 9,39 (s, 1H, HC=N).

De manera análoga, la reacción de ciclopaladación del ligando **k** con $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ en relación molar 1:2 conduce, por activación del enlace $\sigma(\text{C}_{\text{sp}2}\text{-H})$, al compuesto ciclometalado **1k** (Figura 5.19).

La reacción se lleva a cabo en un balón Schlenk de 50 mL donde se introduce el ligando **k** (0,3 g; 0,79 mmol) y acetato de paladio (0,4 g; 1,59 mmol) en 25 cm³ de tolueno seco y destilado bajo atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se calienta a 60 °C durante una hora. Al cabo de ese tiempo, se enfría a temperatura ambiente y el precipitado rojo formado se filtra obteniendo el producto deseado **1k**.

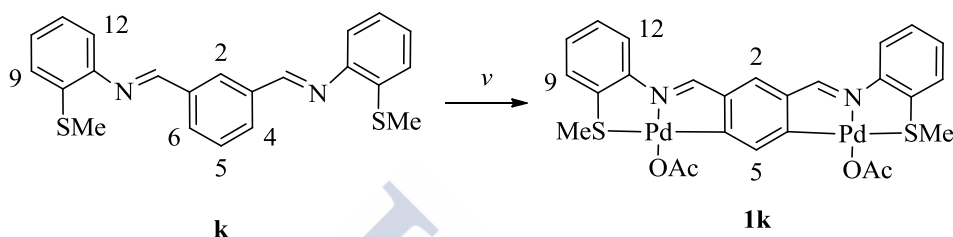


Figura 5.19. Esquema de síntesis del complejo **1k**. Condiciones de reacción: ν) Pd(OAc)₂ en relación molar Pd(OAc)₂/diimina 2:1, tolueno seco, 60 °C, 4 h.

(**1k**) Rendimiento 49 %. C₂₆H₂₄N₂O₄Pd₂S₂ (705,45). Análisis CHNS: teórico, C, 44,3; H, 3,4; N, 4,0; S, 9,1; experimental, C, 44,5; H, 3,8; N, 4,6; S, 8,7. IR (KBr, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1610 (C=N), 1580 (COO)_{as}, 1379 (COO)_s. ¹H RMN (250 MHz, DMSO-*d*₆, 298 K): δ_{H} (ppm): 1,95 (s, 3H, CH₃COO⁻); 2,84 (s, 3H, SCH₃); 7,42-7,54 (m, 3H, H₉, H₁₀, H₁₁); 7,80 (d, 1H, H₁₂); 8,09 (d, 2H, H₂, H₅); 9,23 (s, 1H, HC=N).

5.3.2 Síntesis de los compuestos derivados de los ligandos l-o

Del mismo modo que en el apartado anterior, para los derivados de las iminas simétricas **l-o** también se intentaron establecer unas condiciones de reacción adecuadas para su síntesis.

Los distintos métodos de síntesis se han ensayado en etanol –a 60 °C– y acetona –a 55 °C–, empleando una relación molar K₂[PdCl₄]:diimina de 2:1 o 1:1. Todos los intentos de optimización para la síntesis de estos complejos no conducen a la formación del producto deseado. Nótese que para el ligando **m**, la síntesis en las condiciones *ii*, especificadas en la **Figura 5.20**, conduce a la especie coordinada **1m**.

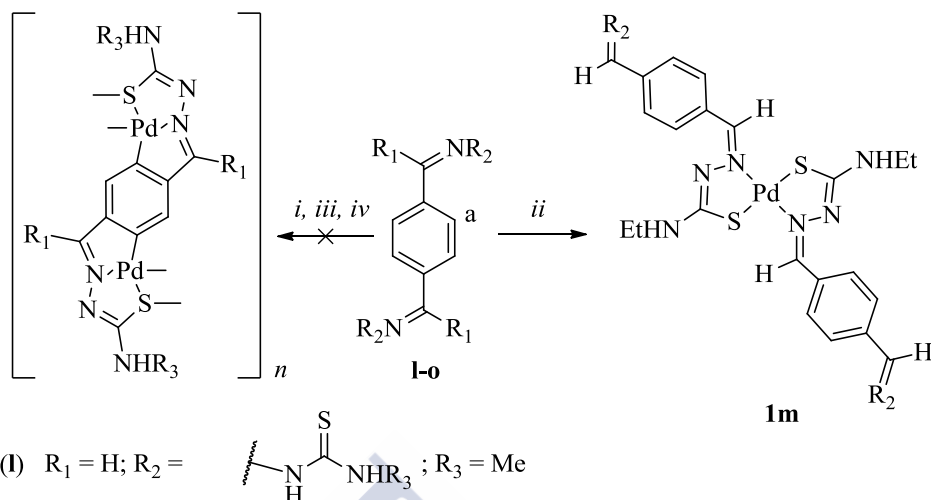


Figura 5.20. Esquema de síntesis de los compuestos derivados de los ligandos **l-o**. Condiciones de reacción: i) $K_2[PdCl_4]$ en relación molar $K_2[PdCl_4]$ /diimina 1:1, acetona, 55°C, 24 h. ii) $K_2[PdCl_4]$ en relación molar $K_2[PdCl_4]$ /diimina 1:1, EtOH/H₂O, 60°C, 24 h (**1m**). iii) $K_2[PdCl_4]$ en relación molar $K_2[PdCl_4]$ /diimina 2:1, acetona, 55°C, 24 h. iv) $K_2[PdCl_4]$ en relación molar $K_2[PdCl_4]$ /diimina 2:1, EtOH/H₂O, 60°C, 24 h.

En un balón de 100 mL se prepara una disolución de $K_2[PdCl_4]$ (0,10 g; 0,31 mmol) en 6 cm³ de agua. A dicha disolución se le añaden 40 cm³ de etanol hasta obtener una suspensión. Sobre dicha suspensión, se añade la cantidad correspondiente de ligando **m** (0,31 mmol) y se agita la mezcla resultante durante 24 horas. Se separa el sólido formado por centrifugación, se lava con etanol y se seca a vacío.

(**1m**) $C_{28}H_{38}N_{12}PdS_4$ (777,36). ¹H RMN (250 MHz, CDCl₃, 298 K): δ_H (ppm): 1,13-1,22 (m, 12H, NHCH₂CH₃); 3,57-3,78 (m, 8H, NHCH₂CH₃); 4,37 (m, 4H, NHCH₂CH₃); 7,16 (d, 4H, Ha, $N = 8,1$ Hz); 7,92 (d, 4H, Hb, $N = 8,1$ Hz); 8,10 (s, 2H, HC=N); 8,21 (s, 2H, HC=N); 9,72 (sa, 2H, NH).

Si se compara la reactividad de los ligandos **l-o** frente al agente metalante, así como su solubilidad, puede observarse que, tal y como se postulaba, los ensayos con los ligandos **l** y **n** ($-R_3 = Me-$) conducen a derivados extremadamente insolubles imposibles de caracterizar, mientras que si se emplean los ligandos **m** y **o** ($-R_3 = Et-$) conducen a derivados parcial o ligeramente solubles, aunque únicamente se aisló en disolución **1m**.

5.3.3 Caracterización de **1_ai-1k** y **1m**

5.3.3.1 *Análisis Elemental*

Por lo general, los análisis elementales de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre de los complejos sintetizados concuerdan con los valores esperados para las fórmulas propuestas.

Es necesario señalar, que no se obtuvieron resultados de análisis elemental para el complejo **1m** ya que, como se comenta en párrafos anteriores, el compuesto no puede aislarse con rendimientos aceptables lo que hizo imposible su caracterización a través de esta técnica.

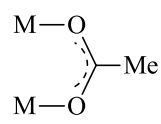
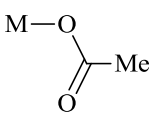
5.3.3.2 *Espectroscopia Infrarroja*

Los derivados ciclometalados **1i-1k** presentan la banda de vibración de tensión del enlace C=N ligeramente desplazada a números de onda inferiores –del orden de 15-45 cm^{-1} – con respecto al correspondiente ligando, lo cual indica que la unión del átomo metálico al átomo de nitrógeno se produce a través del par electrónico libre de este último.

El estudio de la zona entre 1350-1650 cm^{-1} permite confirmar la coordinación del ligando acetato al metal y hacer estudios comparativos entre los compuestos. Así, el ión acetato puede coordinarse al metal de tres formas diferentes, monodentado, bidentado quelato o bidentado puente. En la **Tabla 5.5** se recogen los datos de las frecuencias $\nu_{as}(\text{COO})$ y $\nu_s(\text{COO})$ para los complejos sintetizados, así como la diferencia entre ambas. A la vista de los cuales se puede descartar la disposición del ligando acetato actuando como ligando bidentado quelato.

La diferencia de energía entre las bandas debidas a la vibración de tensión asimétrica y simétrica del grupo acetato con una separación de *ca.* 150 cm^{-1} en los complejos **1_ai** y **1_bi**, está de acuerdo con una coordinación μ -acetato; mientras que para los complejos **1j** y **1k**, esta separación presenta una diferencia de *ca.* 200 cm^{-1} , lo que está de acuerdo con una coordinación monodentada del ligando acetato al metal.

Tabla 5.5. $\bar{\nu}$ en cm^{-1} de los espectros de infrarrojo de los complejos **1i-1k**. El valor representado entre paréntesis corresponde a la diferencia entre frecuencias respecto a la señal de la diimina libre y su derivado dimetalado. $\Delta\bar{\nu} = \bar{\nu}_{\text{complejo}} - \bar{\nu}_{\text{ligando}}$. Vibraciones de tensión del grupo acetato y su estructura relacionada.

	ν (C=N)	ν (COO)	$\Delta\bar{\nu}$ (ν_{as} (COO)- ν_s (COO))	Estructura
i ^a	1638	-	-	
1a_i ^a	1605 (-33)	1573 ^{as} 1417 ^s	156	 <p>Acetato Puente</p>
1b_i ^a	1608 (-30)	1567 ^{as} 1419 ^s	148	
j ^a	1622	-	-	
1j ^a	1614 (-8)	1584 ^{as} 1384 ^s	200	 <p>Acetato Monodentado</p>
k ^a	1626	-	-	
1k ^a	1610 (-16)	1580 ^{as} 1379 ^s	201	

^a Espectro de IR registrado en pastilla de KBr.

5.3.3.3 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear

Los aspectos más representativos de los espectros de RMN de ^1H de los derivados **1i-1k**, son, por un lado, la ausencia de la señal correspondiente al protón H5 –en **1a_i**, **1b_i**, y **1j**– o al protón H4 –en **1k**– debido a la formación del metalociclo, lo que a su vez se constata por la pérdida de la simetría del anillo aromático que conlleva la variación de la multiplicidad y de los desplazamientos de las señales aromáticas; y, por otro lado, el apantallamiento de la señal del protón imínico en comparación con el ligando. Este desplazamiento de la señal a campo alto, está conforme con la naturaleza endocíclica (**Figura 5.21**) del complejo,[‡] y permite corroborar la coordinación del átomo de nitrógeno imínico al átomo de paladio.

[‡] La posición de la señal del protón imínico en los complejos ciclopaladados resulta útil para identificar si se ha formado el complejo *endo* o *exo* ya que los primeros derivados experimentan un apantallamiento respecto a la imina libre, mientras que los segundos exhiben un notable desapantallamiento.

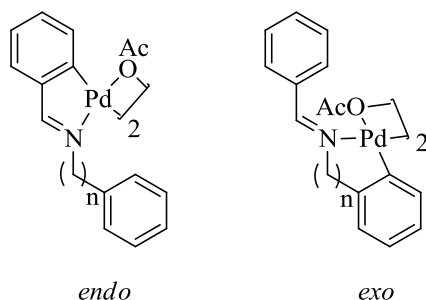


Figura 5.21. Complejos ciclopaladados *endo* y *exo*.

La presencia de un singlete situado en torno a 2,20 ppm en los compuestos **1_ai** y **1_bi**, es indicativo de que el ligando acetato se coordina como ligando puente entre dos centros metálicos de Pd(II).^[257-260] Nótese que la coordinación μ -acetato puede dar lugar a dos isómeros geométricos –*cisoide* y *transoide*– como los que se muestran en la **Figura 5.22**. La espectroscopia de RMN de ^1H permite una identificación clara del isómero geométrico obtenido, pues la disposición *trans* de un complejo ciclometalado dinuclear presenta los dos grupos carboxilato equivalentes, simetría C_2 ; en cambio, el isómero *cis* posee metilos no equivalentes debido a la simetría C_s del compuesto.

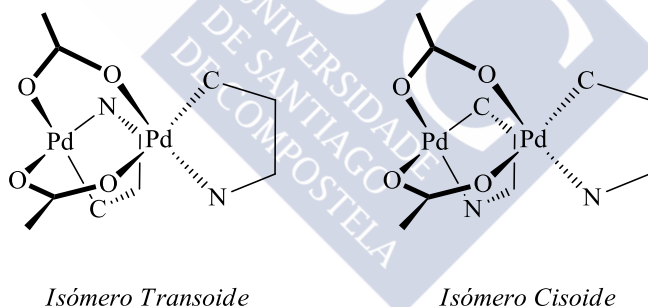


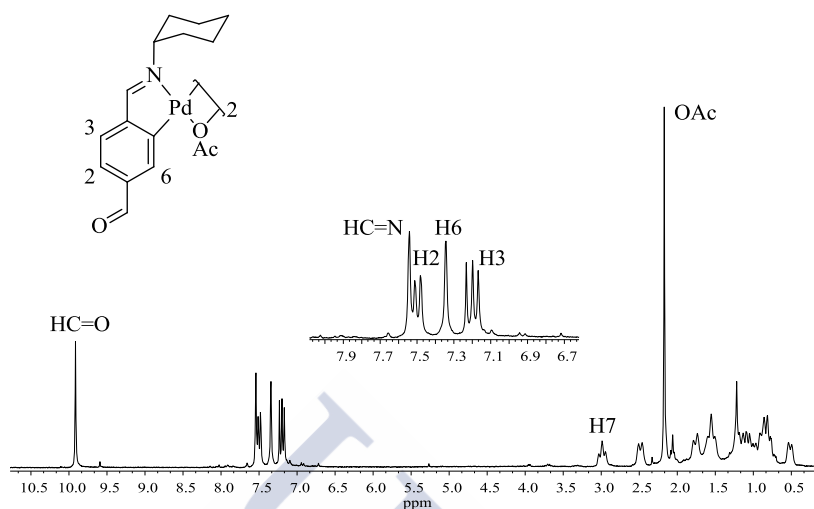
Figura 5.22. Isómeros de los complejos con ligando puente acetato.

²⁵⁷ J. Albert, L. D'Andrea, J. Granell, R. Tavera, M. Font-Bardia, X. Solans; *J. Organomet. Chem.*, **2007**, 692, 3070.

²⁵⁸ A. Fernández, D. Vázquez-García, J. J. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, S. Castro-Juiz, J. M. Vila; *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 2389.

²⁵⁹ R. Mosteiro, E. Perille, A. Fernández, M. López-Torres, J. M. Vila, A. Suárez, J. M. Ortigueira, M. T. Pereira, J. J. Fernández; *Appl. Organomet. Chem.*, **2000**, 14, 634.

²⁶⁰ M. López-Torres, P. Juanatey, J. J. Fernández, A. Fernández, A. Suárez, R. Mosteiro, J. M. Ortigueira, J. M. Vila; *Organometallics*, **2002**, 21, 3628.



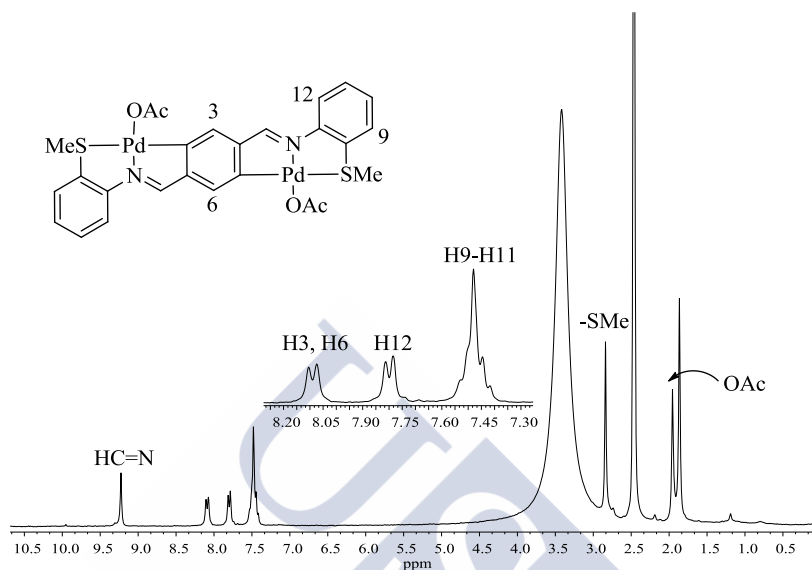
Espectro 5.5. Espectro de RMN de ^1H (250 MHz, CDCl_3 , 298 K) del complejo **1ai**.

Tabla 5.6. Desplazamientos químicos seleccionados de los espectros de RMN de ^1H , en ppm, para los complejos **1ai-1k**. La multiplicidad de la señal se indica entre paréntesis.

^1H RMN	δ_{H} (Ha)	δ_{H} (H2)	δ_{H} (H3/H2*)	δ_{H} (H6/H5*)	δ_{H} (HC=N)
i ^a	7,72 (s)	-	-	-	8,28 (s)
1ai ^a	-	7,50 (d)	7,20 (d)	7,34 (s)	7,55 (s) (-0,73)
1bi ^a	-	7,19 (d)	9,40 (d)	6,40 (s)	7,75 (s) (-0,53)
j ^a	8,05 (s)	-	7,01-7,26 (m)	-	8,45 (s)
1j ^b	-	-	8,09 (d)	-	9,39 (s) (+0,94)
k ^a	-	-	8,41 (s)	7,59 (t)	8,50 (s)
1k ^b	-	-	8,09 (d)	-	9,23 (s) (+0,73)

^a Espectro de RMN de ^1H registrado en 250 MHz, CDCl_3 , 298 K. ^b Espectro de RMN de ^1H registrado en 250 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 298 K. * Para el complejo **k** y sus derivados.

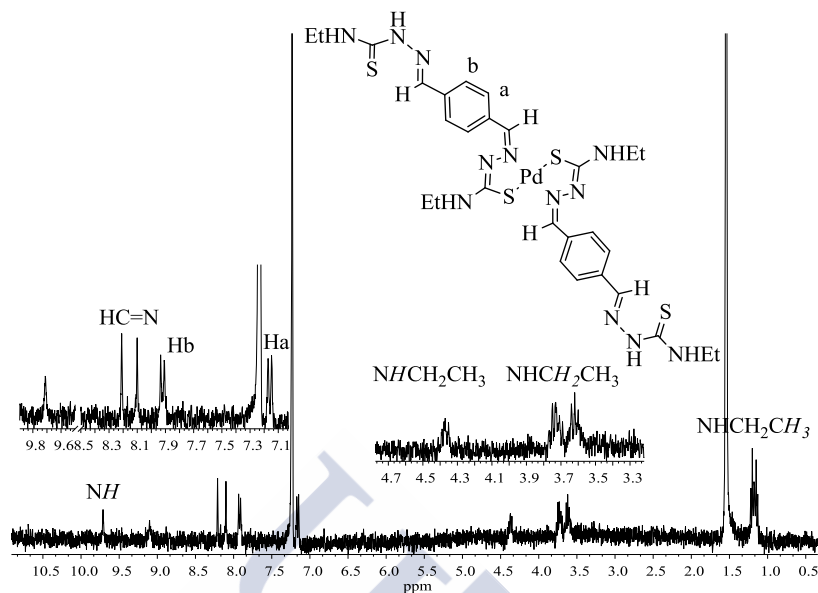
De manera análoga, para los compuestos **1j** y **1k** se observa una señal singlete en torno a 2,00 ppm correspondiente a los protones del grupo metilo del acetato.



Espectro 5.6. Espectro de RMN de ^1H (250 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 298 K) del complejo **1j**.

El último complejo **1m**, muy poco soluble en cloroformo deuterado, da lugar a un espectro con señales muy anchas y con mucho ruido mostrando que no se forma el compuesto ciclometalado sino el compuesto de coordinación **1m** mostrado en la **Figura 5.20**, en el cuál, dos ligandos tiosemicarbazona actúan como bidentados quelato $[N,S]$ dando lugar a una estructura PdL_2 . La formación de este compuesto coordinado se constata por la variación en la multiplicidad, en el espectro de RMN de ^1H , para los protones aromáticos, que se corresponden con los dos dobletes a 7,16 y 7,92 ppm. Además cada uno de los protones imínicos, HC=N , origina una señal singlete a campo bajo en 8,1 y 8,2 ppm, respectivamente, encontrándose uno de ellos más desplazado a campo bajo por la proximidad al metal.

Otro aspecto a tener en cuenta es la variación de integración que experimenta la señal a campo bajo asignada en el espectro del ligando libre al protón del grupo NNH , pasando de 4H en el ligando libre a 2H en el complejo. Esto indica que uno de los grupos hidrazínicos se halla desprotonado, precisamente por el que se une al metal en forma de tiolato.



Espectro 5.7. Espectro de RMN de ^1H (250 MHz, CDCl_3 , 298 K) del complejo **1m**.

5.3.4 Síntesis de los compuestos **2i-2k** con ligando cloro

Tal y como se detalla en la **Figura 5.23** la adición de un exceso de cloruro sódico en condiciones suaves de reacción –acetona a temperatura ambiente– sobre una disolución del compuesto ciclometalado con ligando acetato **1a-i-1k** conduce a los derivados **2a-i**, **2j** y **2k**, respectivamente.

En un balón de 50 mL se prepara una suspensión del compuesto ciclometalado correspondiente (0,1 g) en 15 cm^3 de acetona sobre la que se añade una disolución de NaCl ($5 \cdot 10^{-2}$ M). La reacción se agita durante 24 horas y el sólido formado –amarillo **2a-i** y rojo **2j** y **2k**–, se filtra y se lava con agua.

(2a-i) Rendimiento 85 %. $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_2\text{Pd}_2\text{Cl}_2$ (712,30). Análisis CHNS: teórico, C, 47,2; H, 4,5; N, 3,9; experimental, C, 47,3; H, 4,7; N, 3,7. IR (KBr, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1695 (C=O), 1607 (C=N). IR (Nujol, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 285 (Pd-Cl_p *trans*-N), 240 (Pd-Cl_p *trans*-C). ^1H RMN (250 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ_{H} (ppm): 1,00-2,00 (m, 10H, Cy); 3,69-3,79 (m, 1H, H7); 7,33 (d, 1H, H3, $^3J(\text{H3H2}) = 7,7$ Hz); 7,58 (d, 1H, H2, $^3J(\text{H2H3}) = 7,7$ Hz); 7,85 (s, 1H, H6); 7,92 (s, 1H, HC=N); 9,94 (s, 1H, HC=O).

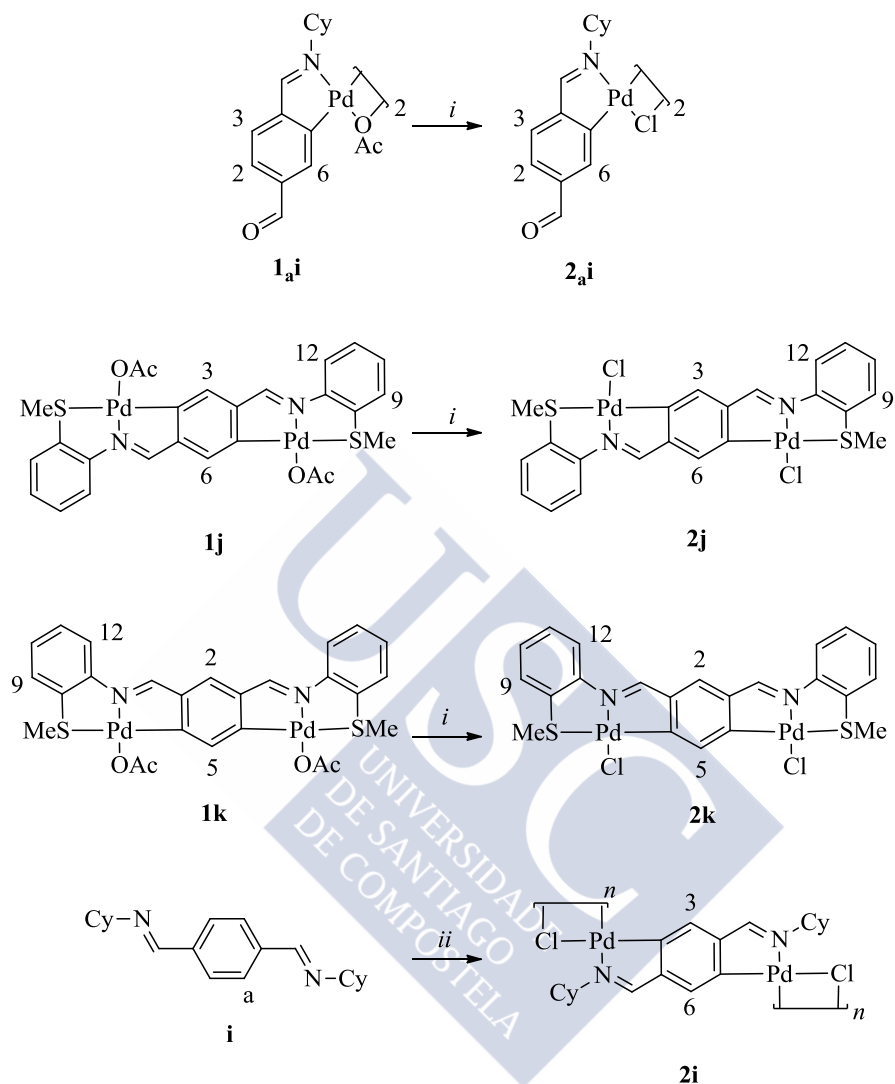


Figura 5.23. Esquema de síntesis. Condiciones de reacción: *i*) NaCl, acetona, rt. *ii*) $\text{Li}_2[\text{PdCl}_4]$ en relación molar $\text{Li}_2[\text{PdCl}_4]$ /diimina 2:1, MeOH, NaOAc, 80°C, 12 h.

2_j) Rendimiento 33 %. $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Pd}_2\text{S}_2$ (658,27). Análisis CHNS: teórico, C, 40,1; H, 2,8; N, 4,3; S, 9,7; experimental, C, 40,7; H, 2,7; N, 4,3; S, 9,5. IR (KBr, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1615 (C=N). IR (Nujol, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 470 (Pd-Cl_t *trans*-N). ^1H RMN (250 MHz, DMSO-*d*₆, 298 K): δ_{H} (ppm): 2,79 (s, 6H, SCH₃); 7,56 (m, 6H, H₉, H₁₀, H₁₁); 7,88 (d, 2H, H₁₂); 8,13 (d, 2H, H₃, H₆); 9,39 (s, 2H, HC=N).

(2_k) Rendimiento 33 %. $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Pd}_2\text{S}_2$ (658,27). Análisis CHNS: teórico, C, 40,1; H, 2,8; N, 4,3; S, 9,7; experimental, C, 39,8; H, 3,1; N, 4,5;

S, 9,4. IR (KBr, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1622 (C=N). IR (Nujol, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 458 (Pd-Cl_t *trans*-N). ¹H RMN (250 MHz, DMSO-*d*₆, 298 K): δ_{H} (ppm): 2,82 (s, 3H, SCH₃); 7,64 (m, 3H, H9, H10, H11); 7,76 (d, 1H, H12); 8,11 (d, 2H, H2, H5); 9,25 (s, 1H, HC=N).

Por otro lado, ante los intentos fallidos llevados a cabo en el apartado 5.3.1 con respecto a la doble ciclometalación del ligando **i**, y teniendo en cuenta los precedentes bibliográficos, se intenta llevar a cabo la síntesis de **2i** en metanol.^[261-263] Éste es el disolvente más empleado en los procesos de ciclopaladación porque, además de ser una opción interesante ya que aumenta la solubilidad del agente metalante, Li₂[PdCl₄], el uso de este disolvente prótico y muy polar puede promover la creación de posiciones de coordinación vacantes en la esfera de coordinación del paladio como resultado de la solvatación.

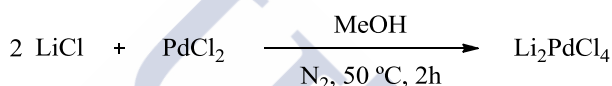


Figura 5.24. Esquema de síntesis de Li₂[PdCl₄].

En un matraz Schlenk de 100 mL se prepara una disolución de 0,1 g (0,47 mmol) de Li₂[PdCl₄] en atmósfera de nitrógeno, con 0,03 g (0,8 mmol) de LiCl y 0,07 g (0,4 mmol) de PdCl₂ en 40 cm³ de metanol, y se deja agitando 3 h a temperatura ambiente.

Sobre dicha disolución se añaden 0,07 g (1,1 equiv.; 0,24 mmol) del ligando **i** y una vez disuelto se añaden 0,5 g de NaOAc y se mantiene a 80 °C durante 12 horas. Pasado este tiempo, aparece un precipitado que se separa por centrifugación, se disuelve en CH₂Cl₂ y se filtra sobre celita, eliminando así paladio metálico y otros productos indeseados. La disolución naranja obtenida se concentra a sequedad en el rotavapor obteniéndose un sólido naranja que se caracteriza como **2i**.

Tabla 5.7. Cantidades de reactivos empleadas en la síntesis de **2i**.

Compuesto	Ligando			Sal		
		g	mmol		g	mmol
2i	i	0,07	0,24	Li ₂ [PdCl ₄]	0,1	0,47

²⁶¹ D. Ning, Y. Cao, Y. Zhang, L. Xia, G. Zhao; *Inorg. Chem. Commun.*, **2015**, 58, 57.

²⁶² M. Mariño, J. Martínez, M. Caamaño, M. T. Pereira, J. M. Ortigueira, E. Gayoso, A. Fernández, J. M. Vila; *Organometallics*, **2012**, 31, 890.

²⁶³ J. Albert, J. Granell, J. Zafrilla, M. Font-Bardia, X. Solans; *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690, 422.

(**2i**) Rendimiento 53 %. $(C_{20}H_{26}Cl_2N_2Pd_2)_n$ (578,18)_n. Análisis CHNS: teórico, C, 41,6; H, 4,5; N, 4,9; experimental, C, 42,1; H, 4,3; N, 5,5. IR (KBr, $\bar{\nu}/cm^{-1}$): 1603 (C=N). IR (Nujol, $\bar{\nu}/cm^{-1}$): 317 (Pd-Cl_p *trans*-N), 245 (Pd-Cl_p *trans*-C). ¹H RMN (250 MHz, CDCl₃, 298 K): δ_H (ppm): 1,68-2,57 (m, 20H, Cy); 3,34 (m, 2H, H7); 6,40 (s, 2H, H6, H3); 7,49 (s, 2H, HC=N).

5.3.5 Caracterización de los derivados halogenados **2i-2k**.

5.3.5.1 Análisis Elemental

Los análisis elementales de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre de los compuestos **2i-2k**, están de acuerdo con las fórmulas propuestas.

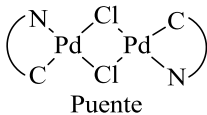
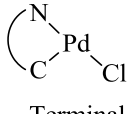
5.3.5.2 Espectroscopia Infrarroja

Para los compuestos ciclopaladados con ligando halógeno, **2i-2k**, la espectroscopia infrarroja lejana ha permitido confirmar el modo de coordinación de dicho ligando a partir de las absorciones atribuibles a las vibraciones de tensión Pd-Cl.

Los halógenos pueden actuar como ligando puente o terminal. Según la bibliografía, las vibraciones correspondientes se encuentran en el intervalo de 200-370 cm^{-1} ; puede realizarse su asignación en el espectro en función del átomo que se encuentre en posición *trans* al átomo de cloro. Así, los compuestos ciclometalados **2i** y **2a.i** presentan dos bandas debidas a la presencia de un puente Pd₂-Cl₂ con la energía de tensión del enlace Pd-Cl sensible a la naturaleza del ligando en posición *trans* al halógeno. Dado que la influencia *trans* del carbono aromático es mayor que la influencia *trans* del nitrógeno imínico, la banda que aparece a menor número de onda 240-245 cm^{-1} , se atribuye a la vibración de tensión del enlace $\nu(Pd-Cl)$ *trans* al carbono metalado; mientras que la absorción registrada a 285 y 317 cm^{-1} (**2a.i** y **2i**, respectivamente) corresponde a la vibración del enlace $\nu(Pd-Cl)$ *trans* al nitrógeno imínico.

Por otro lado, los compuestos **2j** y **2k**, presentan una única banda, tal y como era de esperar, que se atribuye a la vibración de tensión del enlace $\nu(Pd-Cl)$ terminal.

Tabla 5.8. $\bar{\nu}$ seleccionadas (en cm^{-1}) de los espectros de infrarrojo de los compuestos *orto*-ciclopaladados con ligandos cloro puente y terminales.

	$\nu (\text{C}=\text{N})$	$\nu (\text{Pd}-\text{Cl}_{tp} \text{ trans-N})$	$\nu (\text{Pd}-\text{Cl}_{tp} \text{ trans-C})$	Estructura
2_ai ^{a,b}	1607	285	240	 Puente
2i ^{a,b}	1603	317	245	
2j ^{a,b}	1615	470	-	 Terminal
2k ^{a,b}	1622	458	-	

^a Espectro de IR registrado en pastilla de KBr. ^b Espectro de IR registrado en nujol.

5.3.5.3 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear

La moderada solubilidad de los complejos con ligando cloro puente, con respecto a sus análogos con ligando acetato puente, limita un poco la caracterización de estos productos en disolución. Así, la caracterización por RMN de los complejos **2i** y **2_ai** da lugar a espectros con señales ligeramente anchas a temperatura ambiente. Esto puede ser debido entre otros factores, a a)^[264] el ensanchamiento cuadrupolar notable que presentan algunas señales con el núcleo de ³⁵Cl (75,53 % de abundancia natural, $I = 3/2$) y b) la posible existencia de distintos isómeros en disolución.

a) Los núcleos con número cuántico de espín igual o superior a 1 poseen una propiedad importante desde el punto de vista de RMN; el momento eléctrico cuadrupolar Q. Este momento eléctrico cuadrupolar expresa la desviación de la simetría esférica de la distribución de carga eléctrica sobre la superficie. Estos núcleos se comportan como cuadrupolos eléctricos. La presencia de un cuadrupolo eléctrico dificulta considerablemente la observación de la RMN debido a la fuerte interacción de éste con los gradientes de campo eléctrico generados por los electrones que rodean al núcleo; generando señales anchas en el espectro y dificultando su interpretación.

b) En la bibliografía de esta memoria, se han descrito diversos ejemplos en disolución de complejos ciclometalados con ligandos cloro puente que constan de una mezcla de los isómeros geométricos *cis* y *trans* (**Figura 5.25**),^[265,266]

²⁶⁴ J. M. Vila, M. Gayoso, M. T. Pereira, M. L. Torres, J. J. Fernández, A. Fernández, J. M. Ortigueira; *J. Organomet. Chem.*, **1997**, 532, 171.

²⁶⁵ O. N. Gorunova, K. J. Keuseman, B. M. Goebel, N. A. Kataeva, A. V. Churakov, L. G. Kuz'mina, V. V. Dunina, I. P. Smoliakova; *J. Organomet. Chem.*, **2004**, 689, 2382.

aunque en la mayoría de los casos se ha observado el complejo con disposición *trans*.

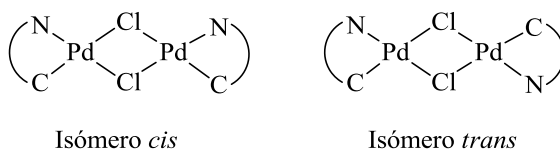
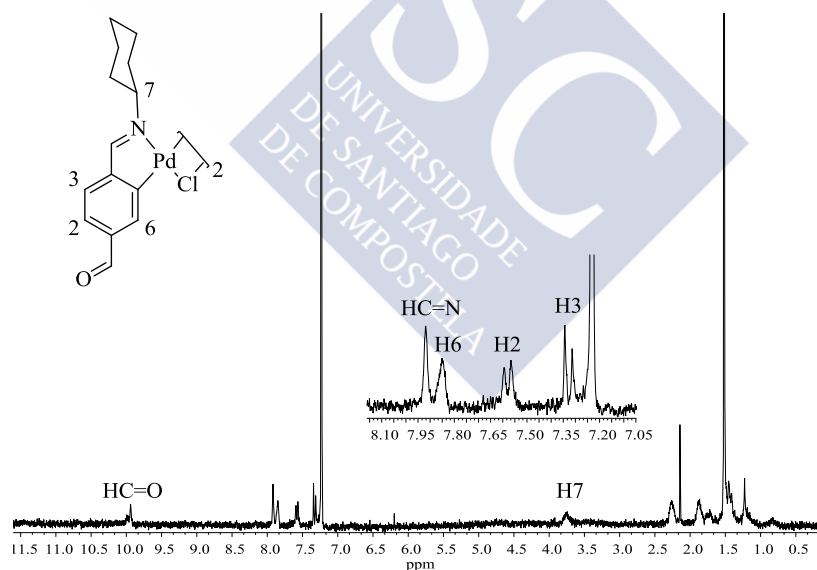


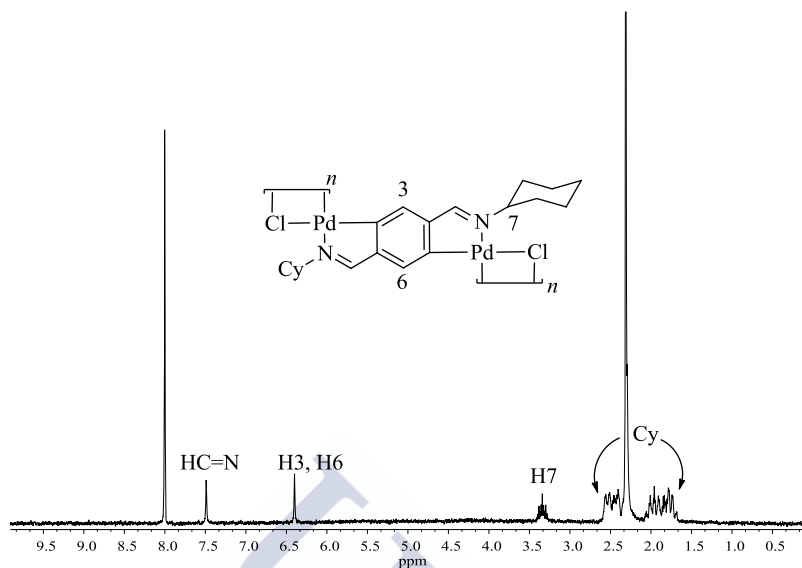
Figura 5.25. Isómeros geométricos *cis* y *trans* de los complejos ciclopaladados bidentados [C,N] dinucleares con ligando cloro puente.

Con todo, en los espectros de los compuestos **2i** y **2_ai** se observa un apantallamiento algo menor de la señal del protón imínico HC=N con respecto a su derivado con ligando acetato puente, encontrándose a 7,49 y 7,92 ppm. Las señales de los protones H2, H3 y H6, en el caso del compuestos **2_ai** se encuentran desapantallados con respecto a **1_ai**; mientras que en el caso de **2i** dichas señales –H3 y H6– sufren un apantallamiento con respecto al ligando libre **i**.



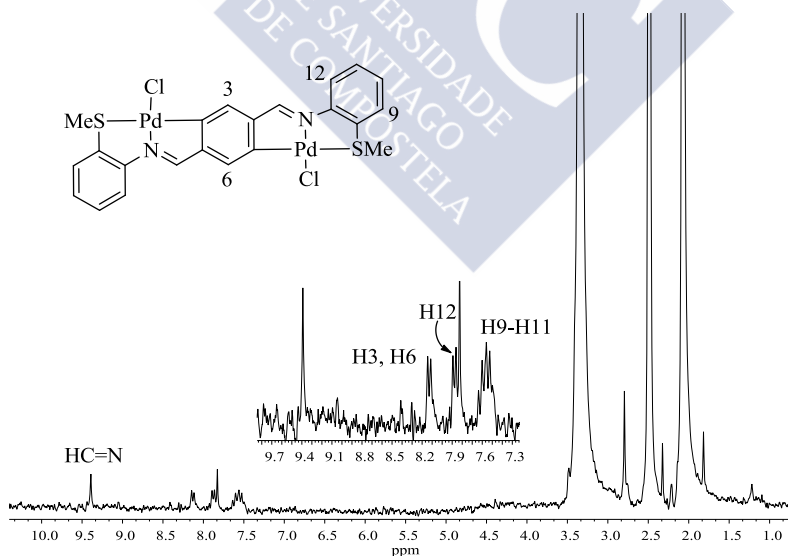
Espectro 5.8. Espectro de RMN de ^1H (250 MHz, CDCl_3 , 298 K) del complejo **2_ai**.

²⁶⁶ C.-L. Chen, Y.-H. Liu, S.-M. Peng, S.-T. Liu; *J. Organomet. Chem.*, **2004**, 689, 1806.



Espectro 5.9. Espectro de RMN de ^1H (250 MHz, CDCl_3 , 298 K) del complejo **2i**.

Por otro lado, los espectros de los compuestos **2j** y **2k** fueron realizados en dimetilsulfóxido deuterado, debido a la baja solubilidad que presentan en otros disolventes deuterados; lo cual sumado a los factores anteriormente citados limitó todavía más, si cabe, su caracterización.



Espectro 5.10. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 298 K) del complejo **2j**.

Pese a estos inconvenientes, se observa que las señales de los protones H3 y H6 se encuentran desapantalladas con respecto a su derivado con ligando acetato terminal **1j** y **1k**.

Tabla 5.9. Desplazamientos químicos seleccionados de los espectros de RMN de ^1H , en ppm, para los complejos **2i-2k**. La multiplicidad de la señal se indica entre paréntesis. Los valores entre paréntesis corresponden con la diferencia de desplazamiento en ppm con respecto a la señal análoga en la imina libre –valores negativos, apantallamiento–; o con la diferencia –valores positivos, desapantallamiento–con respecto a la señal análoga en el derivado ciclotometalado con ligando puente acetato.

^1H RMN	δ_{H} (Ha)	δ_{H} (H2)	δ_{H} (H3/H2*)	δ_{H} (H6/H5*)	δ_{H} (HC=N)
i ^a	7,72 (s)	-	-	-	8,28 (s)
1a ^a	-	7,50 (d)	7,20 (d)	7,34 (s)	7,55 (s) (-0,73)
2a ^a	-	7,58 (d) (+0,08)	7,33 (d) (+0,13)	7,85 (s) (+0,51)	7,92 (s) (-0,36)(+0,37)
2i ^a	-	-	6,40 (s)		7,49 (s) (-0,79)
j ^a	8,05 (s)	-	7,01-7,26 (m)		8,45 (s)
1j ^b	-	-	8,09 (d)		9,39 (s) (+0,94)
2j ^b	-	-	8,13 (d) (+0,04)		9,39 (s) (+0,94)
k ^a	-	-	8,41 (s)	7,59 (t)	8,50 (s)
1k ^b	-	-	8,09 (d)		9,23 (s) (+0,73)
2k ^b	-	-	8,11 (d) (+0,02)		9,25 (s) (+0,75)(+0,02)

^a Espectro de RMN de ^1H registrado en 250 MHz, CDCl_3 , 298 K. ^b Espectro de RMN de ^1H registrado en 250 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 298 K. * Para **k** y sus derivados.

5.4 Reactividad de 2i-2k frente a ligandos monodentados.

Las reacciones de los complejos dimetalados **2i-2k** con una base de Lewis monodentada –trifenilfosfina deuterada– dan lugar a los productos **3i-3k**.

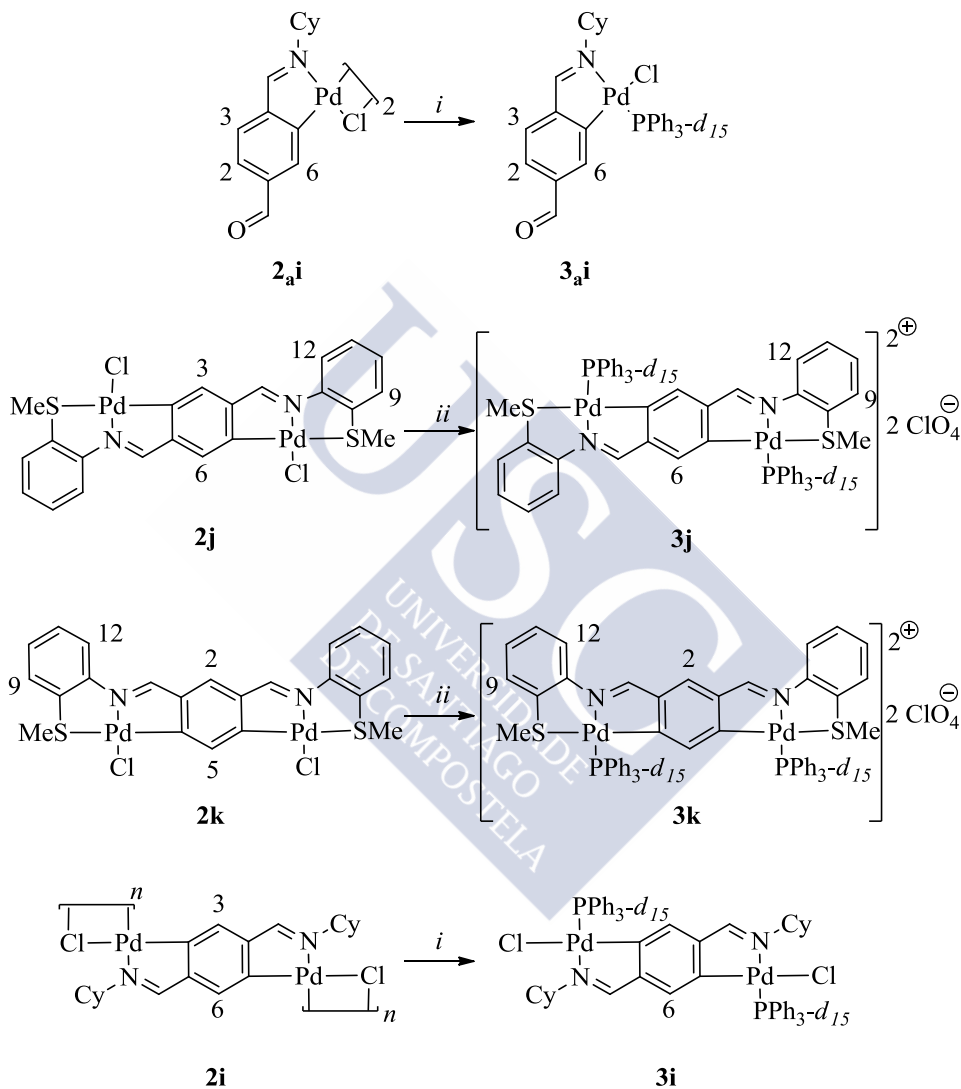


Figura 5.26. Esquema de reactividad de los compuestos **2i-2k**. Condiciones de reacción: i) $\text{PPh}_3\text{-}d_{15}$ en relación molar complejo:fosfina (1:2), acetona, rt., 12 h. ii) $\text{PPh}_3\text{-}d_{15}$ en relación molar complejo:fosfina (1:2), AgClO_4 en relación molar 1:2, acetona, rt., 12 h.

5.4.1 Preparación de los complejos 3i-3k.

Antes de comentar la reactividad de los complejos **2_ai-2k** frente a ligandos monodentados cabe indicar que, ya que dichos complejos exhiben sistemas de spin que ocasionan que el análisis de la zona aromática sea de difícil interpretación y asignación, se propuso la formación de las especies **3_ai-3k** con trifenilfosfina deuterada. Así, los derivados **3_ai-3k** se obtuvieron mediante la adicción de trifenilfosfina deuterada a una suspensión del complejo con ligando cloro puente **2_ai-2k** en 10 cm³ de acetona a temperatura ambiente, en una relación molar entre la monofosfina y la unidad dimetalada de 2:1. La escisión del enlace paladio-cloro en los derivados **2j** y **2k** se facilita añadiendo perclorato de plata en relación molar complejo/AgClO₄ 1:2. Transcurridas 12 horas, se obtiene un precipitado amarillo para **3_ai** o una disolución naranja o amarilla que se concentra a vacío para dar lugar a los complejos **3j-3k**, respectivamente.

Tabla 5.10. Cantidades utilizadas en la obtención de los derivados **3_ai-3k**.

Compuesto		Complejo		Trifenilfosfina		AgClO ₄	
		g	mmol	g	mmol	g	mmol
3_ai	2_ai	0,05	0,070	0,039	0,140	-	-
3i	2i	0,05	0,087	0,048	0,173	-	-
3j	2j	0,05	0,076	0,042	0,152	0,031	0,152
3k	2k	0,05	0,076	0,042	0,152	0,031	0,152

(**3_ai**) Rendimiento 79 %. C₃₂H₁₆D₁₅ClN₂OPd₂ (633,53). Análisis CHNS: teórico, C, 60,7; H, 7,3; N, 2,2; experimental, C, 60,2; H, 6,9; N, 2,3. IR (KBr, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1692 (C=O), 1619 (C=N). IR (Nujol, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 309 (Pd-Cl, *trans*-N). ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ_{H} (ppm): 1,00-2,00 (m, 10H, Cy); 4,06-4,19 (m, 1H, H7); 6,82 (d, 1H, H6, ⁴J(H6P) = 6,2 Hz); 7,40 (d, 1H, H3, ³J(H3H2) = 7,6 Hz); 7,45 (d, 1H, H2, ³J(H3H2) = 7,6 Hz); 8,18 (d, 1H, HC=N, ⁴J(HP) = 7,9 Hz); 9,22 (s, 1H, HC=O). ³¹P RMN (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ_{P} (ppm): 37,22 (s).

(**3i**) Rendimiento 53 %. C₅₆H₂₆D₃₀Cl₂N₂P₂Pd₂ (1132,94). Análisis CHNS: teórico, C, 59,4; H, 7,7; N, 2,5; experimental, C, 59,5; H, 7,3; N, 2,2. IR (KBr, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1615 (C=N). IR (Nujol, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 297 (Pd-Cl, *trans*-N). ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ_{H} (ppm): 1,00-2,00 (m, 20H, Cy); 3,1-3,3 (m, 1H, H7); 6,28 (d, 2H, H6, H3); 7,83 (d, 1H, HC=N, ⁴J(HP) = 7,8 Hz). ³¹P RMN (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ_{P} (ppm): 40,31 (s).

(3j) Rendimiento 46 %. $C_{58}H_{18}D_{30}Cl_2N_2O_8P_2Pd_2S_2$ (1341,02). Análisis CHNS: teórico, C, 52,0; H, 5,9; N, 2,1; S, 4,8; experimental, C, 51,8; H, 6,1; N, 2,4; S, 5,1. IR (KBr, $\bar{\nu}/cm^{-1}$): 1591 (C=N). 1H RMN (400 MHz, DMSO- d_6 , 298 K): δ_H (ppm): 1,92 (s, 6H, SCH_3); 6,66 (d, 2H, H3, H6); 7,47 (t, 2H, H11, $^3J(H11H12) = 7,2$ Hz); 7,53 (t, 2H, H10, $^3J(H10H9) = 7,1$ Hz); 7,70 (d, 2H, H9); 8,05 (d, 2H, H12, $^3J(H12H11) = 7,2$ Hz); 8,73 (d, 2H, $HC=N$, $^4J(HP) = 8,2$ Hz). ^{31}P RMN (400 MHz, DMSO- d_6 , 298 K): δ_P (ppm): 39,07 (s).

(3k) Rendimiento 51 %. $C_{58}H_{18}D_{30}Cl_2N_2O_8P_2Pd_2S_2$ (1341,02). Análisis CHNS: teórico, C, 52,0; H, 5,9; N, 2,1; S, 4,8; experimental, C, 52,2; H, 5,6; N, 2,3; S, 5,2. IR (KBr, $\bar{\nu}/cm^{-1}$): 1589 (C=N). 1H RMN (400 MHz, DMSO- d_6 , 298 K): δ_H (ppm): 2,01 (s, 6H, SCH_3); 6,72 (d, 2H, H2, H5); 7,60 (m, 2H, H10, H11); 7,72 (m, 2H, H9); 8,09 (d, 2H, H12) 8,79 (d, 2H, $HC=N$, $^4J(HP) = 8,3$ Hz). ^{31}P RMN (400 MHz, DMSO- d_6 , 298 K): δ_P (ppm): 41,26 (s).

5.4.2 Caracterización de los derivados 3i-3k.

5.4.2.1 Análisis Elemental

Los análisis elementales de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre de los derivados **3a**-**3k** son consecuentes con los valores esperados para las fórmulas propuestas.

5.4.2.2 Espectroscopia Infrarroja

Los espectros IR de los compuestos **3a**-**3k** muestran una banda en torno a 1600 cm^{-1} atribuible a la vibración de tensión del enlace $\nu(C=N)$, que se encuentra desplazada con respecto a la del ligando libre a números de onda inferiores. Asimismo, al comparar la absorción debida a la vibración de tensión $\nu(C=N)$ para **3a**-**3i** con respecto a la de sus precursores **2a**-**2i**, puede apreciarse el efecto totalmente contrario, es decir, un ligero desplazamiento de la misma hacia números de onda mayores. Esto es atribuible a la mayor influencia *trans* del átomo de fósforo en comparación con el átomo de cloro.

Para estos últimos se observa, además, una única banda debida a la vibración $\nu(Pd-Cl)$ terminal, cuyo valor está de acuerdo con una disposición *trans* Cl-Pd-C.

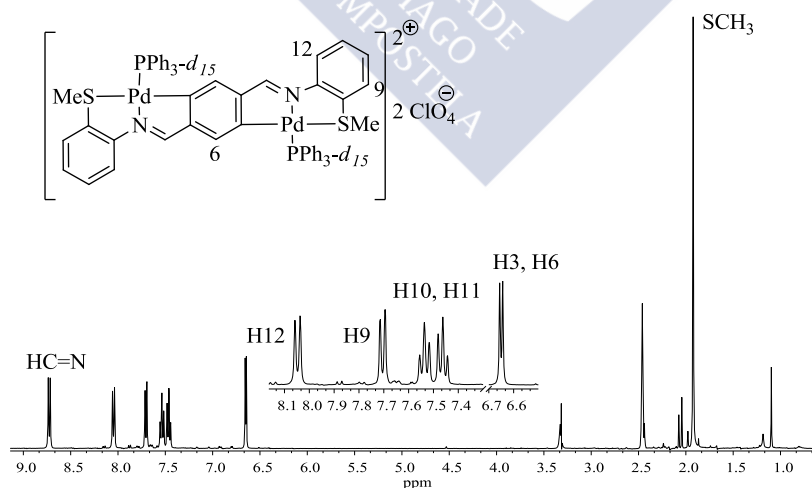
Tabla 5.11. $\bar{\nu}$ seleccionadas (en cm^{-1}) de los espectros de infrarrojo de los compuestos *orto*-ciclopaladados **3_ai** y **3k**.

	$\nu(\text{C}=\text{N}); \nu(\text{Pd}-\text{Cl}_{\text{tp}})^c$		$\nu(\text{C}=\text{N}); \nu(\text{Pd}-\text{Cl}_{\text{tp}})^c$		$\nu(\text{C}=\text{N}); \nu(\text{Pd}-\text{Cl}_{\text{tp}})^c$
i^a	1638	j^a	1622	k^a	1626
1_ai^a	1605	1j^a	1614	1k^a	1610
2_ai^{a,b}	1607; 285 _p , 240 _p	2j^{a,b}	1615; 470 _t	2k^{a,b}	1622; 458 _t
3_ai^{a,b}	1619; 309 _t	3j^a	1591	3k^a	1589
2i^{a,b}	1603; 317 _p , 245 _p				
3i^{a,b}	1615; 297 _t				

^a Espectro de IR registrado en pastilla de KBr. ^b Espectro de IR registrado en gel de nujol. ^c Todas las $\bar{\nu}(\text{Pd}-\text{Cl})$ mostradas son *trans*-C. Al lado de cada número y con la letra correspondiente (t = terminal o p = puente) se designa si el ligando cloro se comporta como terminal o puente.

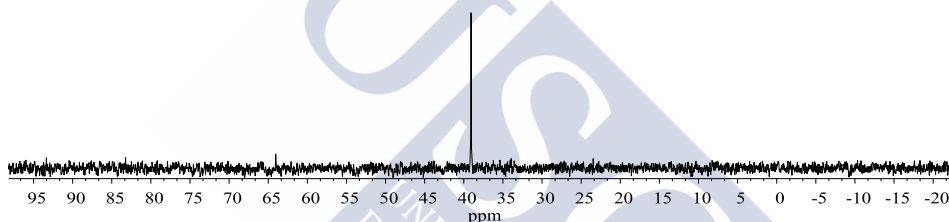
5.4.2.3 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear

El rasgo más representativo del espectro de RMN de ^1H de los derivados con trifenilfosfina **3_ai-3k** es el acoplamiento heteronuclear $^1\text{H}-^{31}\text{P}$ que se observa en la multiplicidad de la señal del protón imínico.

**Espectro 5.11.** Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, DMSO- d_6 , 298 K) del complejo **3j**.

Estos acoplamientos revelan la disposición *cis* del ligando trifenilfosfina respecto al carbono metalado. Las constantes de acoplamiento $^4J(\text{HP})$ observadas están en concordancia con los valores encontrados para otras especies similares. Es de notar el apantallamiento de los protones aromáticos del anillo metalado en relación con su posición en el espectro de sus precursores, pues se encuentra más apantallado por los grupos fenilo de la trifenilfosfina.

Otro indicativo de la estructura de los compuestos **3i** y **3k** es el desplazamiento químico del singlete observado en el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$, situado *ca.* 40,0 ppm. Este desplazamiento se encuentra en el intervalo esperado para compuestos ciclopaladados de fórmula general *trans-N,P*-[Pd(C N)(PPh $_3$)Cl] con un paladaciclo de cinco miembros donde se ha activado un C $_{sp}^2$ -fenilo.



Espectro 5.12 Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ del compuesto **3j**.

Tabla 5.12. Desplazamientos químicos seleccionados, en ppm, de los espectros de las iminas libres y de sus derivados. La multiplicidad de las señales se indica entre paréntesis. Los valores entre paréntesis corresponden con la diferencia de desplazamiento en ppm con respecto a la señal análoga en la imina libre –valores negativos, apantallamiento; valores positivos, desapantallamiento–; o con la diferencia con respecto a la señal análoga en el derivado diciclometalado con ligando puente acetato **2x**, siendo **x** = **i**, **j** o **k**. $\Delta\delta = \delta_{\text{complejo}} - \delta_{\text{ligando}}$.

^1H RMN	$\delta_{\text{H}}(\text{H2})$	$\delta_{\text{H}}(\text{H3/H2}^*)$	$\delta_{\text{H}}(\text{H6/H5}^*)$	$\delta_{\text{H}}(\text{HC=N})$
i ^a	-	-	-	8,28 (s)
1a ^a	7,50 (d)	7,20 (d)	7,34 (s)	7,55 (s) (-0,73)
2a ^a	7,58 (d) (+0,08)	7,33 (d) (+0,13)	7,85 (s) (+0,51)	7,92 (s) (-0,36)(+0,37)
3a ^c	7,45 (d)	7,40 (d)	6,82 (d)	8,18 (d)

(Cont.)	$\delta_{\text{H}}(\text{H2})$	$\delta_{\text{H}}(\text{H3/H2}^*)$	$\delta_{\text{H}}(\text{H6/H5}^*)$	$\delta_{\text{H}}(\text{HC=N})$ (-0,10)(+0,63)
2i ^a	-	6,40 (s)		7,51 (s) (-0,77)
3i ^c	-	6,28 (d)		7,83 (d) (-0,45)
j ^a	-	7,01-7,26 (m)		8,45 (s)
1j ^b	-	8,09 (d)		9,39 (s) (+0,94)
2j ^b	-	8,13 (d) (+0,04)		9,39 (s) (+0,94)
3j ^d	-	6,66 (d)		8,73 (d) (+0,28)(-0,66)
k ^a	-	8,41 (s)	7,59 (t)	8,50 (s)
1k ^b	-	8,09 (d)		9,23 (s) (+0,73)
2k ^b	-	8,11 (d) (+0,02)		9,25 (s) (+0,75)(+0,02)
3k ^d	-	6,72 (d)		8,79 (d) (+0,29)(-0,44)

^a Espectro de RMN de ¹H registrado en 250 MHz, CDCl₃, 298 K. ^b Espectro de RMN de ¹H registrado en 250 MHz, DMSO-*d*₆, 298 K. ^c Espectro de RMN de ¹H registrado en 400 MHz, CDCl₃, 298 K. ^d Espectro de RMN de ¹H registrado en 400 MHz, DMSO-*d*₆, 298 K. * Para **k** y sus derivados.

5.4.2.4 Difracción de Rayos X

Se han obtenido monocristales aptos para su resolución por difracción de Rayos X del compuesto **3j**, por evaporación lenta de una disolución de dicho compuesto en diclorometano.

La unidad asimétrica está constituida por una molécula de compuesto, que se repite dos veces en la celdilla unidad, dos moléculas del anión perclorato y dos moléculas de diclorometano. La celdilla es monoclinica y el grupo espacial P2₁/c.

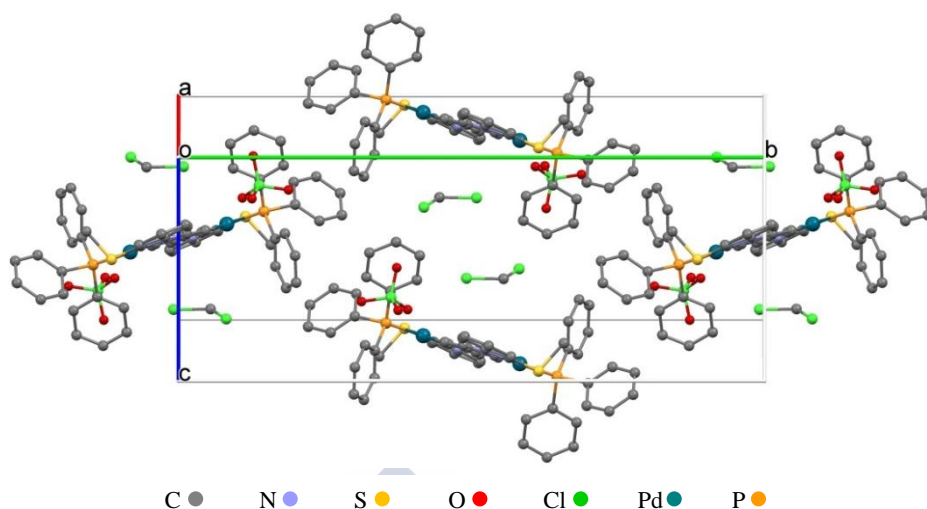


Figura 5.27. Representación de la celdilla unidad del compuesto **3j**. Los átomos de hidrógeno se han omitido para facilitar la representación.

Los análisis por difracción de Rayos X confirman la estructura propuesta por datos espectroscópicos. Así, la estructura cristalina del compuesto **3j** tal y como puede observarse en la **Figura 5.28**, consiste en un complejo dimetálico donde la base de Lewis, dispuesta en posición *trans* al nitrógeno imínico, se une a los dos átomos de paladio.

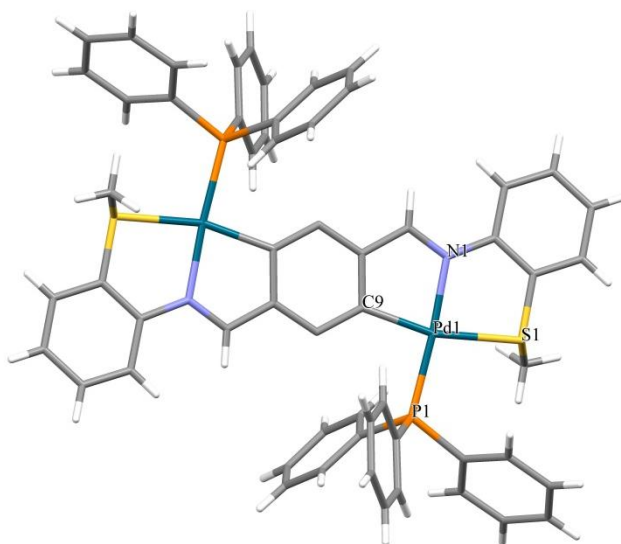


Figura 5.28. Estructura cristalina **3j**.

Tabla 5.13. Datos cristalográficos y parámetros de refinamiento para el compuesto **3j**.

Fórmula empírica	$C_{60}H_{50}Cl_6N_2O_8P_2Pd_2S_2$
Masa molecular ($g \cdot mol^{-1}$)	1478,01
Temperatura (K)	273(2)
Longitud de onda (\AA)	0,71069
Sistema cristalino	Monoclónica
Grupo espacial	$P2_1/c$
Dimensiones de la celda unidad	
a (\AA)	10,334(5)
b (\AA)	27,892(5)
c (\AA)	10,631(5)
α ($^\circ$)	90,000(5)
β ($^\circ$)	106,226(5)
γ ($^\circ$)	90,000(5)
Volumen (\AA^3)	2942(2)
Z	2
Densidad calculada ($Mg \cdot m^{-3}$)	1,664
Coeficiente de absorción (mm^{-1})	1,067
F_{000}	2434
Tamaño del cristal (mm^3)	0,20 x 0,19 x 0,18
Rango de θ ($^\circ$)	1,46 a 30,51
Intervalo de índices de Miller	$-14 < h < 14, -39 < k < 39, -15 < l < 15$
Reflexiones medidas	110883
Reflexiones independientes	8982 [$R_{int} = 0,0334$]
Datos / restricciones/ parámetros	8982 / 0 / 370
Calidad del ajuste sobre F^2	1,044
Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0350, wR_2 = 0,0830$
Índices R (todos los datos)	$R_1 = 0,0402, wR_2 = 0,0862$

Los átomos que configuran el ligando base de Schiff doble tienen una disposición prácticamente plana, como se puede observar en la **Figura 5.29**.

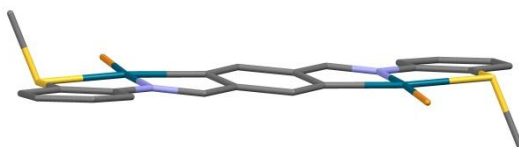


Figura 5.29. Unidad doblemente ciclometalada sin anillos fenílicos.

El entorno de coordinación del átomo metálico es plano-cuadrado, con distancias de enlace en torno al Pd dentro de los márgenes esperados, **Tabla 5.12**. Las distancias Pd-N (2,057 Å) y Pd-C (2,020 Å), se ven influenciados por los grupos en *trans*. Los ángulos sobre el paladio suman 360°, siendo el ángulo más grande el formado por los átomos S-Pd-P (100,62 Å).

Tabla 5.12. Principales distancias (Å) y ángulos de enlace (°) del complejo **3j**.

Distancias de enlace (Å)					
Pd1-C9	2,02(2)	C9-C8	1,42(3)	C1-C2	1,40(3)
Pd1-N1	2,06(18)	C8-C7	1,45(3)	C2-S1	1,79(2)
Pd1-P1	2,26(7)	C7-N1	1,30(3)	P1-C16	1,82(2)
Pd1-S1	2,39(11)	N1-C1	1,41(3)	S1-C28	1,82(2)
Ángulos de enlace (°)					
C9-Pd1-N1	81,86(8)	C9-Pd1-S1	164,78(6)	N1-Pd1-S1	83,04(6)
C9-Pd1-P1	94,52(7)	N1-Pd1-S1	176,10(5)	P1-Pd1-S1	100,62(3)

5.5 Otros Ensayos

Aprovechando la hidrólisis ácida (**1*a***, **Figura 5.30a**) que tiene lugar en el proceso de síntesis del compuesto **1i**, se ha ensayado la reactividad del mismo haciéndolo reaccionar con grupos amino NH₂R –de elevado poder nucleofílico– tales como 4-metil-3-tiosemicarbazida (**Figura 5.5**), empleando diferentes condiciones de reacción.

Atendiendo a estudios anteriores, se ha observado que por lo general, la reacción de condensación llevada a cabo sobre un compuesto ciclometalado con ligando acetato puente, conduce a la obtención de la especie doblemente condensada, **Figura 5.30b**.

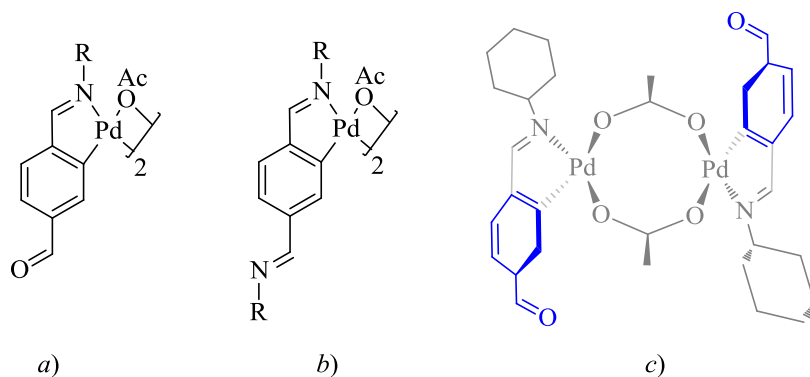


Figura 5.30. Representación de: a) **1_ai**; b) ejemplo de especie doblemente condensada y c) estructura *transoide* del complejo **1_ai**.

Por este motivo, la reacción se intenta inicialmente con el complejo ciclometalado con ligando acetato puente. En suma parece razonable plantear esta reacción ya que la estructura *transoide* característica de este tipo de complejos, hace pensar que la reacción sea más favorable al encontrarse los grupos implicados más distanciados (**Figura 5.30c**).

Pese a todo, en este caso, todas las pruebas conducen a la formación de compuestos insolubles en una amplia gama de disolventes, lo que hace imposible su caracterización.

Teniendo presente la baja solubilidad de muchas de estas especies, se investiga la posibilidad de llevar a cabo dicha reacción con los complejos ciclometalados con base de Lewis terminal, dado que estas especies suelen ser marcadamente más solubles que las anteriores.

En un balón de 50 mL se prepara una suspensión del complejo **3_ai** (0,05 g; 0,08 mmol) en 20 cm³ de etanol absoluto. Sobre dicha suspensión, se añade la cantidad correspondiente de tiosemicarbazida (0,008 g; 0,08 mmol) y se deja a reflujo durante 1 hora. Pasado ese tiempo, se elimina el disolvente a vacío, obteniéndose un sólido naranja que se caracteriza como **4_ai**.

(4_ai) C₃₄H₂₁D₁₅ClN₄PPdS (720,59). ¹H RMN (250 MHz, CDCl₃, 298 K): δ_H (ppm): 1,00-2,00 (m, 10H, Cy); 2,90 (d, 3H, NHCH₃, ³J(NH CH₃) = 4,1 Hz); 4,86 (m, 1H, H7); 6,46 (d, 1H, H6, ⁴J(H6P) = 4,5 Hz); 6,73 (m, 1H, NHCH₃); 7,42 (m, 2H, H2, H3); 7,64 (s, 1H, HC=N); 8,18 (d, 1H, HC=N, ⁴J(HP) = 7,9 Hz); 8,66 (m, 1H, NNH). ³¹P RMN (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ_P (ppm): 39,10 (s).

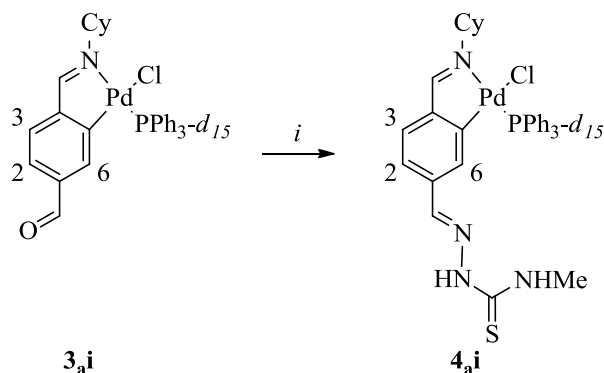
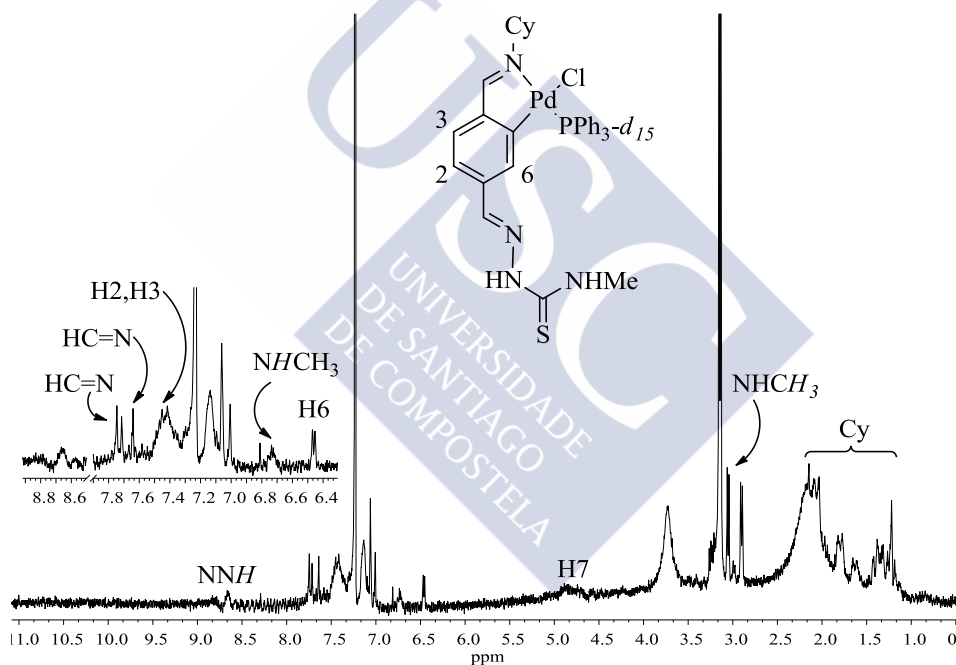


Figura 5.31. Esquema de síntesis del complejo **4a.i**. Condiciones de reacción: *i*) $\text{NH}_2\text{NHC}(=\text{S})\text{NHMe}$ en relación molar tiosemicarbazida/complejo 1:1, etanol absoluto, 80 °C, 1 h.



Espectro 5.13. Espectro de RMN de ^1H (250 MHz, CDCl_3 , 298 K) del complejo **4a.i**.

Analizados los resultados, podemos concluir que, finalmente se ha conseguido llevar a cabo la síntesis de un ligando potencialmente pentadentado [N,C,C,N,S] que conjuga la presencia de una parte base de Schiff con otra que es tiosemicarbazona.



CAPÍTULO 6

Compuestos Ciclometalados Derivados de Diiminas [C,N,N,C]

6.1 Epígrafe	155
6.2 Síntesis y caracterización de diiminas [C,N,N,C] de fórmula general (ArC(H)=NAr') ₂ O	158
6.2.1 Síntesis del precursor 4-(tetradeciloxi)-2-metoxibenzaldehído	158
6.2.2 Caracterización del precursor	159
6.2.3 Síntesis de los ligandos p-r	160
6.2.4 Caracterización de los ligandos p-r	163
6.3 Síntesis y caracterización de compuestos dimetalados derivados de los ligandos p-r	165
6.3.1 Síntesis de los compuestos con ligando acetato puente derivados de los ligandos p-r	165
6.3.2 Caracterización de los compuestos dimetalados 1p-1r	168
6.3.3 Síntesis de los compuestos 2p-2r	176
6.3.4 Caracterización de los compuestos 2p-2r	178
6.4 Reactividad de los compuestos 2p-2r frente a ligandos fosfina	179
6.4.1 Preparación de los complejos 3p-7r	181
6.4.2 Caracterización de los complejos 3p-7r	187



Capítulo 6 Compuestos Ciclometalados Derivados de Diiminas [C,N,N,C]

6.1 Epígrafe

La ciclometalación implica la formación de un enlace entre un carbono y un metal *per* ligando; sin embargo, en algunos casos, usando un fragmento orgánico apropiado es posible formar dos enlaces $\sigma(\text{M-C})$, para dar lugar a especies doblemente ciclometaladas.^[267-272] No obstante, en la bibliografía, se encuentra una gran cantidad de artículos que hacen referencia a complejos paladados derivados de bases de Schiff [C,N], frente a un número más escaso de artículos de complejos derivados de ligandos [C,N,N,C].

Con todo, se han logrado reacciones de diciclometalación para una gran variedad de ligandos, tales como diaminas,^[273] diiminas,^[274-283] bis(azobencenos),^[284] azoazoxibencenos^[284] y bis(iminofosforanos),^[285] entre otros (ver **Figura 6.1**).

²⁶⁷ M. Sugimoto, M. Nonoyama; *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **1979**, 15, 405.

²⁶⁸ R. M. Ceder, J. Sales; *J. Organomet. Chem.*, **1985**, 294, 389.

²⁶⁹ R. M. Ceder, J. Sales, X. Solans, M. Font-Altaba; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1986**, 1351.

²⁷⁰ K. Selvakumar, S. Vancheesan; *Polyhedron*, **1995**, 14, 2091.

²⁷¹ C. R. Baar, G. S. Hill, J. J. Vittal, R. J. Puddephatt; *Organometallics*, **1998**, 17, 32.

²⁷² E. C. Constable, D. G. F. Rees; *Polyhedron*, **1998**, 17, 3281.

²⁷³ A. W. Kleij, H. Kleijn, J. T. B. H. Jastrzebski, A. L. Spek, G. van Koten; *Organometallics*, **1999**, 18, 277.

²⁷⁴ J. M. Vila, M. Gayoso, M. T. Pereira, M. Camino Rodríguez, J. M. Ortigueira, M. Thornton-Pett; *J. Organomet. Chem.*, **1992**, 426, 267.

²⁷⁵ J. M. Vila, M. Gayoso, T. Pereira, C. Rodríguez, J. M. Ortigueira, J. J. Fernández, M. L. Torres; *J. Organomet. Chem.*, **1994**, 479, 37.

²⁷⁶ K. Selvakumar, S. Vancheesan; *Polyhedron*, **1995**, 14, 2091.

²⁷⁷ C. López, R. Bosque; *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 524, 247.

²⁷⁸ J. M. Vila, M. Gayoso, M. López Torres, J. J. Fernández, A. Fernández, J. M. Ortigueira, N. A. Bailey, H. Adams; *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 511, 129.

²⁷⁹ R. Bosque, C. López, X. Solans, M. Font-Bardia; *Organometallics*, **1999**, 18, 1267.

²⁸⁰ M. López-Torres, P. Juanatey, J. J. Fernández, A. Fernández, A. Suárez, R. Mosteiro, J. M. Ortigueira, J. M. Vila; *Organometallics*, **2002**, 21, 3628.

²⁸¹ M. López-Torres, P. Juanatey, J. J. Fernández, A. Fernández, A. Suárez, D. Vázquez-García, J. M. Vila; *Polyhedron*, **2002**, 21, 2063.

²⁸² J. M. Vila, T. Pereira, J. M. Ortigueira, A. Amoedo, M. Graña, G. Alberdi, M. López-Torres, A. Fernández; *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 663, 239.

²⁸³ L. Adrio, J. M. Antelo, J. M. Ortigueira, J. J. Fernández, A. Fernández, M. T. Pereira, J. M. Vila; *J. Organomet. Chem.*, **2009**, 694, 1273.

²⁸⁴ O. A. Blackburn, B. J. Coe, M. Helliwell; *Organometallics*, **2011**, 30, 4910.

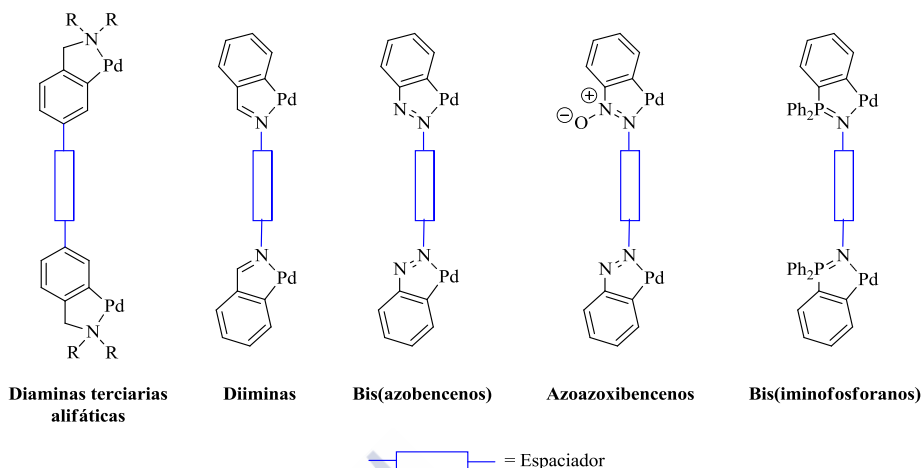


Figura 6.1. Estructura general de algunos ligandos $[C,N,N,C]$ empleados en reacciones de dicitopalaadación.

Un problema interesante en la química de este tipo de compuestos, es determinar si son estructuras tetranucleares o poliméricas. Sin embargo, debido a su insolubilidad en la mayoría de los casos se supone que se forma la estructura polimérica. Este factor hace que los datos sean algo limitados y en la mayoría de los casos, la caracterización sea realizada sobre la base de los productos obtenidos mediante reacciones con acetilacetato de sodio, fosfinas terciarias, piridina u otros nucleófilos capaces de dar lugar a la formación de compuestos más solubles.

Gran parte del interés que ha suscitado la síntesis y reactividad de estos compuestos proviene de su versatilidad para actuar como bloques de ensamblaje en el diseño de metalomacrociclos estructuralmente más complejos^[285,286] y en su aplicación como cristales líquidos.^[287-292] En la **Figura 6.2** se muestran de

²⁸⁵ R. Bielsa, R. Navarro, T. Soler, E. P. Urriolabeitia; *Dalton Trans.*, **2008**, 1787.

²⁸⁶ M. Curic, D. Babic, A. Visnjevac, K. Molcanov; *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 5975.

²⁸⁷ M. C. Torralba, M. Cano, J. A. Campo, J. V. Heras, E. Pinilla, M. R. Torres; *J. Organomet. Chem.*, **2006**, 691, 765.

²⁸⁸ O. N. Kadkin, J. An, H. Han, Y. G. Galyametdinov; *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 1682.

²⁸⁹ M. J. Baena, P. Espinet, C. L. Folcia, J. Ortega, J. Etxebarria; *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 8904.

²⁹⁰ A. S. Mocanu, M. Ilis, F. Dumitrascu, M. Ilie, V. Circu; *Inorg. Chim. Acta*, **2010**, 363, 729.

²⁹¹ A. Santoro, A. M. Prokhorov, V. N. Kozhevnikov, A. C. Whitwood, B. Donnio, J. A. G. Williams, D. W. Bruce; *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 5248.

²⁹² Y. Wang, Y. Liu, J. Luo, H. Qi, X. Li, M. Nin, M. Liu, D. Shi, W. Zhu, Y. Cao; *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 5046.

manera esquemática, algunas de las estructuras más comunes descritas hasta la fecha.

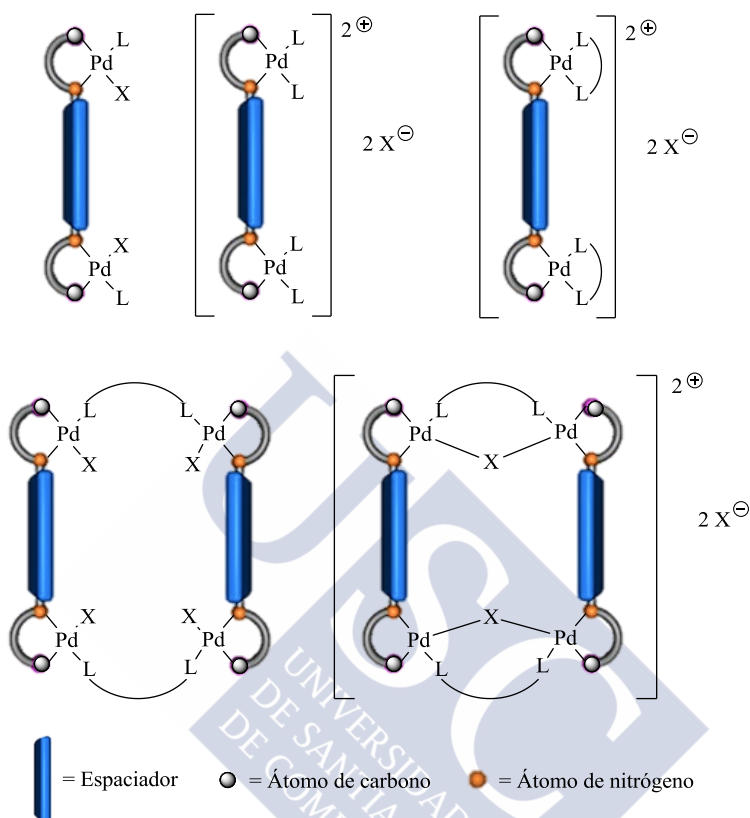


Figura 6.2. Estructuras de diiminas ciclopaladadas [C,N,N,C] con bases de Lewis monodentadas y bidentadas descritas hasta la fecha en la bibliografía. En general la base de Lewis L, es una monofosfina, la base de Lewis L^L es una difosfina (tal como $(\text{Ph})_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{P}(\text{Ph})_2$), y X es un ligando Cl, Br o OAc.

En este capítulo, se describe la síntesis y caracterización de compuestos doblemente ciclometalados *endo* con anillos de cinco miembros mediante activación intramolecular de enlaces $\sigma(\text{C}_{\text{sp}^2, \text{fenilo}}-\text{H})$, provenientes de bases de Schiff derivadas de la 4,4'-oxidianilina,* con diferentes sustituyentes en los anillos aromáticos, así como su reactividad frente a ligandos de diversa denticidad.

* También conocida como 4,4'-Diaminodifenil éter; de fórmula estructural $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$.

6.2 Síntesis y caracterización de diiminas [C,N,N,C] de fórmula general (ArC(H)=NAr')₂O

6.2.1 Síntesis del precursor 4-(tetradeciloxi)-2-metoxibenzaldehído

Para la obtención en este capítulo del ligando **r**, es necesaria la síntesis del aldehído precursor 4-(tetradeciloxi)-2-metoxibenzaldehído,^{†,*} cuya reacción se muestra a continuación en la **Figura 6.3**.

En un matraz de fondo redondo de 100 mL se prepara una suspensión de 1,0 g (6,57 mmol) de 2-metoxi-4-hidroxibenzaldehído y 2,7 g (19,72 mmol) de carbonato potásico en 20 cm³ de DMF, y se añaden 2,0 cm³ (6,57 mmol) de 1-bromotetradecano. La mezcla se agita durante 24 horas a 60 °C en atmósfera inerte. La reacción se detiene (quenching con disolución saturada de NaCl) y se extrae con éter/hexano (5 x 50 cm³). La fase orgánica extraída se seca con sulfato sódico anhidro, se filtra por gravedad y se concentra a sequedad obteniéndose un sólido blanco que se cromatografía en columna empacada con gel de sílice, eluyendo con una mezcla de éter/hexano al 20 % v/v y obteniéndose un sólido blanco que se caracteriza como el producto deseado.

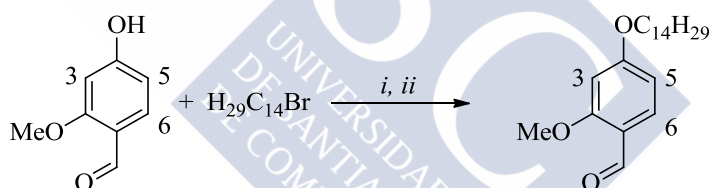


Figura 6.3. Esquema de síntesis del precursor del ligando **r**. Condiciones de reacción: i) DMF, K₂CO₃, 60 °C, 24 h. ii) Cromatografía en columna; SiO₂, éter:hexano (20 % v/v).

Rendimiento 98 %. C₂₂H₃₆O₃ (348,52). Análisis CHNS: teórico, C, 75,8; H, 10,4; experimental, C, 76,1; H, 10,02. IR (KBr, $\bar{\nu}$ /cm⁻¹): 1687 (C=O). ¹H RMN (250 MHz, CDCl₃, 298 K): δ_H (ppm): 0,85 (t, 3H, O(CH₂)₁₃CH₃, ³J(-CH₂CH₃) = 6,3 Hz); 1,23-1,91 (m, 24H, OCH₂(CH₂)₁₂CH₃); 3,90 (s, 3H, OCH₃); 4,07 (t, 2H, OCH₂(CH₂)₁₂CH₃, ³J(-CH₂CH₂-) = 6,8 Hz); 6,94 (d, 1H, H5, ³J(H5H6) = 8,0 Hz); 7,38 (s, 1H, H3); 7,40 (d, 1H, H6, ³J(H6H5) = 8,0 Hz); 9,82 (s, 1H, HC=O).

[†] Según la bibliografía, las cadenas alifáticas largas que contienen en su estructura grupos éter suelen aumentar la solubilidad de los complejos. Hecho que en este caso suscita gran interés debido a los problemas de insolubilidad y posterior caracterización que experimentan los correspondientes derivados, tal y como se comenta en el epígrafe.

* De fórmula estructural (OCH₃)(OC₁₄H₂₉)C₆H₃C(H)=O.

6.2.2 Caracterización del precursor

6.2.2.1 Análisis Elemental

Los análisis elementales de carbono e hidrógeno del precursor son consistentes con los valores esperados para la fórmula propuesta.

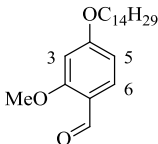
6.2.2.2 Espectroscopia Infrarroja

A la vista de los resultados obtenidos por espectroscopia IR de la banda $\nu(\text{C}=\text{O})$ para el precursor del ligando **r**, se puede concluir que los datos son concordantes con los esperados, pues se ha obtenido una única banda debida a la vibración de tensión $\nu(\text{C}=\text{O})$ en la región $1710\text{-}1685\text{ cm}^{-1}$, lo cual permite constatar que no existe mezcla de producto y aldehído de partida.

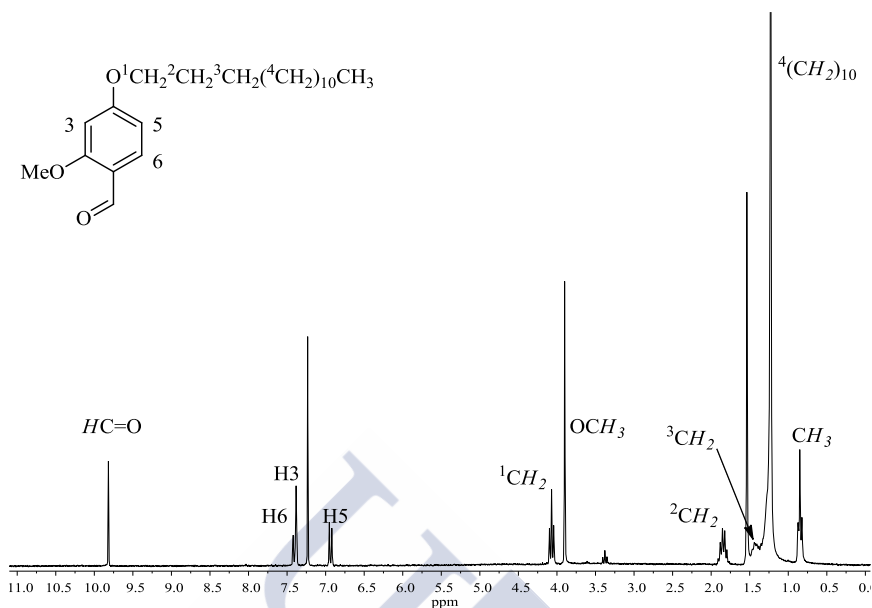
6.2.2.3 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear

En el espectro de RMN de ^1H del precursor del ligando **r**, **Espectro 6.1**, el singlete a 9,82 ppm se asigna al protón $\text{HC}=\text{O}$. Los dos dobletes a 6,94 y 7,40 ppm se asignan a los protones H5 y H6, respectivamente. La señal correspondiente al protón H3 aparece como un singlete a 7,38 ppm. La señal triplete a 4,07 ppm (2H) se asigna al grupo CH_2 unido directamente al oxígeno; su desplazamiento a campo bajo se debe al efecto desapantallante del átomo electronegativo. Además, existe una señal singlete asignable a los protones del grupo metoxilo a 3,90 ppm. En lo que respecta a la cadena alifática, el espectro de RMN muestra a temperatura ambiente un conjunto de señales entre 1,23-1,91 ppm debida a los protones metilénicos $-\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_3$.

Tabla 6.1. Desplazamientos químicos exportados del espectro de RMN de ^1H del precursor del ligando **r**. Los desplazamientos, se indican en ppm y la multiplicidad de las señales entre paréntesis.

^1H RMN (CDCl_3)	δ_{H} (OCH_3)	δ_{H} ($\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_3$)	δ_{H} (H5)	δ_{H} (H3)	δ_{H} (H6)	δ_{H} ($\text{HC}=\text{O}$)
	3,90 (s)	4,07 (t)	6,94 (d)	7,38 (s)	7,40 (d)	9,82 (s)

Precursor ligando **r**



Espectro 6.1. Espectro de RMN de ^1H (250 MHz, CDCl_3 , 298K) del precursor del ligando **r**.

6.2.3 Síntesis de los ligandos p-r

Existen diferentes métodos de síntesis para diiminas simétricas (la **Figura 6.4** recoge los ligandos **p-r** utilizados en el presente capítulo). Entre éstos, cabe destacar el método de condensación descrito por Hugo Schiff.^[293-295] Estos ligandos, se obtienen por condensación de dos grupos amino con dos grupos carbonilo con la consiguiente liberación de dos equivalentes de agua, por lo que es común para su síntesis el uso de aparatos Dean-Stark, normal o modificado –dependiendo del disolvente que se use–, tamices moleculares,^[296] agentes desecantes,^[297] etc. Hasta la fecha, se ha descrito la síntesis de estos compuestos en distintos disolventes etanol^[294,295], metanol^[293] –los más utilizados–, benceno^[298], cloroformo y tolueno^[299,300]. Por lo general, se emplean

²⁹³ I. Kaya, M. Yildirim; *J. Appl. Polym. Sci.*, **2008**, 110, 539.

²⁹⁴ A. D. Khalaji, K. Fejfarova, M. Dusek; *J. Chem. Crystallogr.*, **2012**, 42, 263.

²⁹⁵ S. Afzal, A. Gul, Z. Akhter; *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, **2014**, 24, 321.

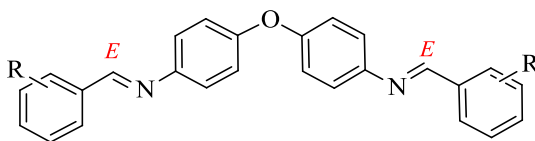
²⁹⁶ J. L. G. Ruano, J. Aleman, I. Alonso, A. Parra, V. Marcos, J. Aguirre; *Chem. - Eur. J.*, **2007**, 13, 6179.

²⁹⁷ D. Blanco-Ania, P. H. H. Hermkens, L. A. J. M. Sliedregt, H. W. Scheeren, F. P. J. T. Rutjes; *Tetrahedron*, **2009**, 65, 5393.

²⁹⁸ Z. Li, S. Yu, Y. Hu, D. Yin; *Dangdai Huagong*, **2009**, 38, 566.

²⁹⁹ R. Kadu, V. K. Singh, S. K. Verma, P. Raghavaiah, M. M. Shaikh; *J. Mol. Struct.*, **2013**, 1033, 298.

condiciones de reflujo^[293-295] aunque en este trabajo se ha conseguido llevar a cabo la síntesis a temperatura ambiente con rendimientos elevados, y con todas las ventajas que ello supone. En aquellos casos en los que este procedimiento no ha funcionado, se ha utilizado un aparato Dean-Stark modificado.



R = 2,4-OMe (**p**); 2,3,4-OMe (**q**); 2-OMe, 4-O(CH₂)₁₃CH₃ (**r**)

Figura 6.4. Diiminas simétricas **p-r**.

Así, la síntesis de los ligandos **p-r**, **Figura 6.5**, se llevó a cabo por condensación de la diamina primaria y de los aldehídos aromáticos correspondientes en relación molar 1:2, a reflujo durante 8 horas en un aparato Dean-Stark modificado (diimina **p**, **Método 1**) o etanol a temperatura ambiente durante 24 horas (diiminas **q** y **r**, **Método 2**).

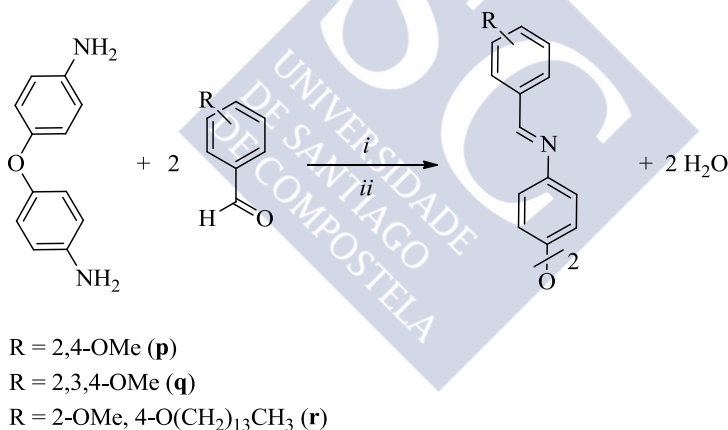


Figura 6.5. Esquema general de síntesis de los ligandos **p-r**. Condiciones de reacción: i) **Método 1**: CHCl₃, reflujo, 8 h (**p**). ii) **Método 2**: EtOH, T. amb., 24 h (**q** y **r**).

Método 1. En un matraz de fondo redondo de 100 mL, se mezclan 2,0 g (12,05 mmol) de 2,4-dimetoxibenzaldehído y 1,21 g (6,02 mmol) de 4,4'-diaminodifenil éter en 50 cm³ de cloroformo. Se refluje la disolución resultante durante 8 horas, con agitación, en un aparato Dean-Stark modificado. Transcurrido este tiempo, se elimina el disolvente a vacío observándose la

³⁰⁰ V. K. Singh, R. Kadu, H. Roy; *Eur. J. Med. Chem.*, **2014**, 74, 552.

formación de un aceite de color marrón-anaranjado que se caracteriza como el ligando **p**.

(**p**) Rendimiento 93 %. $C_{30}H_{28}N_2O_5$ (496,55). Análisis CHNS: teórico, C, 72,6; H, 5,7; N, 5,6; experimental, C, 72,8; H, 5,4; N, 5,4. IR (KBr, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1628 (C=N). ^1H RMN (250 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ_{H} (ppm): 3,87 (s, 3H, OCH_3); 3,88 (s, 3H, OCH_3); 6,48 (d, 1H, H3, $^4J(\text{H3H5}) = 2,4$ Hz); 6,56 (dd, 1H, H5, $^3J(\text{H5H6}) = 8,1$ Hz, $^4J(\text{H5H3}) = 2,4$ Hz); 7,03 (d, 2H, Hb, $N = 8,9$ Hz); 7,21 (d, 2H, Ha, $N = 8,9$ Hz); 8,10 (d, 1H, H6, $^3J(\text{H6H5}) = 8,1$ Hz); 8,83 (s, 1H, $\text{HC}=\text{N}$).

Método 2. En un matraz de fondo redondo de 100 mL se mezclan el aldehído y la cantidad correspondiente de amina en 50 cm^3 de etanol, y se agita a temperatura ambiente durante 24 horas. Tras este tiempo, se elimina el disolvente en el rotavapor observándose la formación de un aceite de color blanco –para el ligando **q**–; o un sólido blanco que se filtra y se seca a vacío –para el ligando **r**–.

Tabla 6.2. Cantidades de reactivos empleadas en la síntesis de los ligandos.

Compuesto	Aldehído			Amina	
		g	mmol	g	mmol
q	2,3,4-(OMe) ₃	2,0	10,19	1,0	5,09
r	2-OMe, 4-OC ₁₄ H ₂₉	2,0	5,74	0,6	2,87

(**q**) Rendimiento 91 %. $C_{32}H_{32}N_2O_7$ (556,61). Análisis CHNS: teórico, C, 69,1; H, 5,8; N, 5,0; experimental, C, 68,6; H, 6,0; N, 4,9. IR (KBr, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1626 (C=N). ^1H RMN (250 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ_{H} (ppm): 3,87 (s, 3H, OCH_3); 3,91 (s, 3H, OCH_3); 3,96 (s, 3H, OCH_3); 6,76 (d, 1H, H5, $^3J(\text{H5H6}) = 8,8$ Hz); 7,03 (d, 2H, Hb, $N = 8,9$ Hz); 7,21 (d, 2H, Ha, $N = 8,9$ Hz); 7,92 (d, 1H, H6, $^3J(\text{H6H5}) = 8,8$ Hz); 8,73 (s, 1H, $\text{HC}=\text{N}$).

(**r**) Rendimiento 95 %. $C_{56}H_{80}N_2O_5$ (861,24). Análisis CHNS: teórico, C, 78,1; H, 9,4; N, 3,3; experimental, C, 77,6; H, 9,4; N, 3,20. IR (KBr, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1620 (C=N). ^1H RMN (250 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ_{H} (ppm): 0,85 (t, 3H, $\text{O}(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_3$, $^3J(\text{O}(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_3) = 6,3$ Hz); 1,23-1,91 (m, 24H, $\text{O}(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_3$); 3,85 (s, 3H, OCH_3); 3,99 (t, 2H, $\text{O}(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_3$, $^2J(\text{O}(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_3) = 6,5$ Hz); 6,44 (d, 1H, H3, $^4J(\text{H3H5}) = 2,1$ Hz); 6,55 (dd, 1H, H5, $^3J(\text{H5H6}) = 8,5$ Hz, $^4J(\text{H5H3}) = 2,1$ Hz); 7,0 (d, 2H, Hb, $N = 8,8$ Hz); 7,22 (d, 2H, Ha, $N = 8,8$ Hz); 8,11 (d, 1H, H6, $^3J(\text{H6H5}) = 8,5$ Hz); 8,80 (s, 1H, $\text{HC}=\text{N}$).

6.2.4 Caracterización de los ligandos p-r

6.2.4.1 Análisis Elemental

Los análisis elementales de carbono, hidrógeno y nitrógeno de los ligandos tratados en el presente capítulo están de acuerdo con las fórmulas propuestas.

6.2.4.2 Espectroscopia Infrarroja

Los espectros de infrarrojo de los ligandos **p-r**, revelan una banda intensa en torno a $1613\text{--}1637\text{ cm}^{-1}$ atribuible a la vibración de tensión del enlace $\text{C}=\text{N}$. Conforme a la bibliografía,^[301,302] este valor se corresponde con la absorción característica de una diimina de fórmula $(\text{Ar}-\text{CH}=\text{N})_2\text{Z}$, donde Ar = arilo sustituido y Z = Ar-O-Ar.

6.2.4.3 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear

Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H de las bases de Schiff **p-r**, revelaron la equivalencia química entre las dos mitades de la molécula.

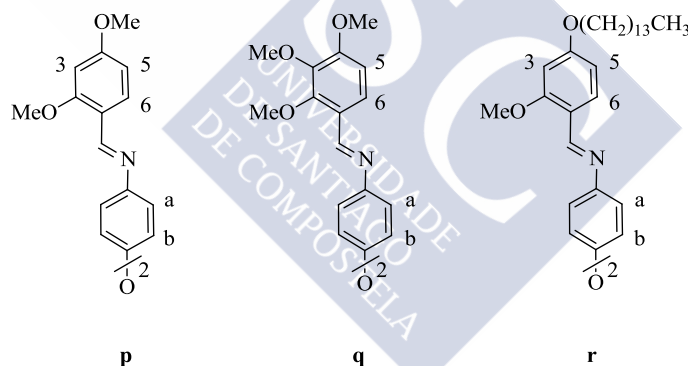


Figura 6.6. Diiminas simétricas. Numeración de átomos.

El rasgo más representativo de los espectros de RMN de ^1H de las tres diiminas es la existencia de un singlete en torno a 8,7-8,9 ppm asignable al protón del grupo imínico.

La distinta sustitución del anillo benzal en cada ligando condiciona el número, la posición y la multiplicidad de las señales correspondientes en dicho anillo. Además, es importante señalar que en los espectros de RMN de protón, la

³⁰¹ R. Kadu, V. K. Singh, S. K. Verma, P. Raghavaiah, M. M. Shaikh; *J. Mol. Struct.*, **2013**, 1033, 298.

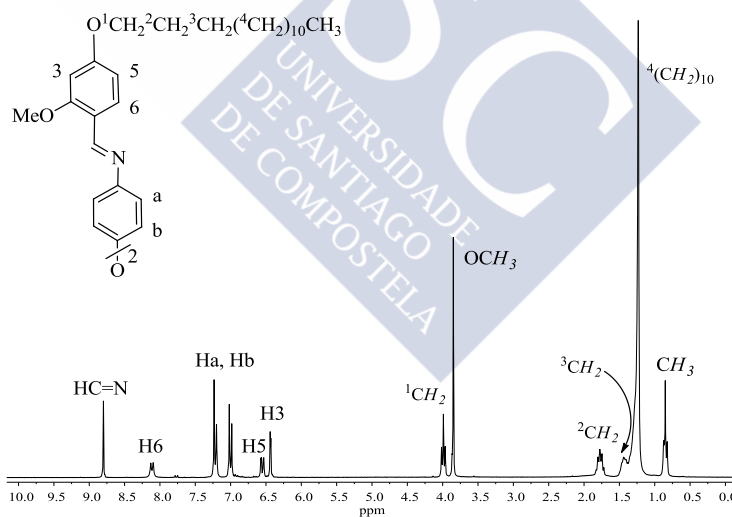
³⁰² S. Afzal, A. Gul, Z. Akhter; *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, **2014**, 24, 321.

señal debida al protón H6 resuena a frecuencias más altas que la del protón H5, lo cual está de acuerdo con el marcado efecto desapantallante que ejerce la proximidad del grupo imínico, $HC=N$.

En lo que respecta a las señales de los protones fenílicos, Ha y Hb, que forman un sistema AA'XX', aparecen como dos dobletes en torno a 7,0 y 7,22 ppm.

Tabla 6.3. Desplazamientos químicos seleccionados de los espectros de RMN de 1H , en ppm, para las diiminas **p-r**. La multiplicidad de la señal se indica entre paréntesis.

1H RMN ($CDCl_3$)	$\delta_H(OCH_3)$	$\delta_H(H3)$	$\delta_H(H5)$	$\delta_H(H6)$	$\delta_H(HC=N)$
p	3,87 (s)	6,48 (d)	6,56 (dd)	8,10 (d)	8,83 (s)
q	3,87 (s) 3,91 (s) 3,96 (s)	-	6,76 (d)	7,92 (d)	8,73 (s)
r	3,85 (s)	6,44 (d)	6,55 (dd)	8,11 (d)	8,80 (s)



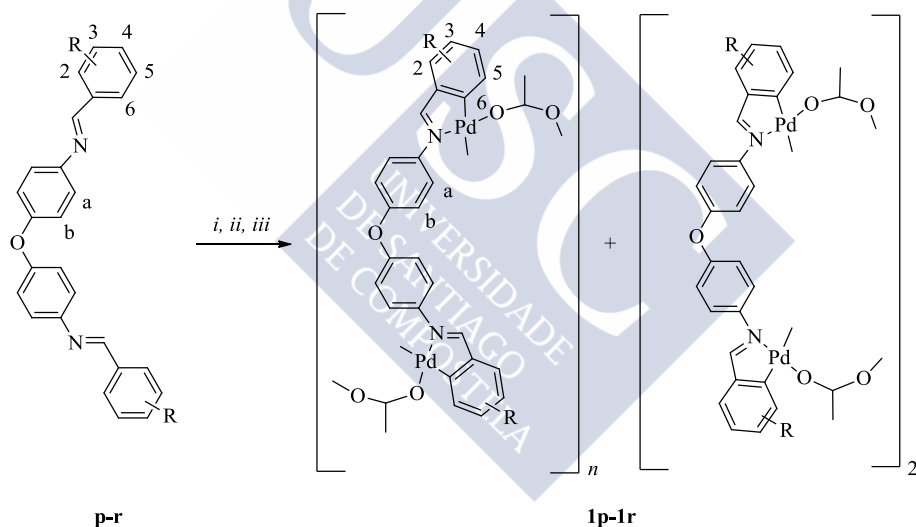
Espectro 6.2. Espectro de RMN de 1H (250 MHz, $CDCl_3$, 298 K) del ligando **r**.

6.3 Síntesis y caracterización de compuestos dimetalados derivados de los ligandos p-r

En este apartado, se tratará la síntesis y caracterización de los compuestos dimetalados derivados de los ligandos de fórmula general $(\text{Ar}-\text{CH}=\text{N})_2\text{Z}$ donde Ar = arilo sustituido y $\text{Z} = \text{Ar}-\text{O}-\text{Ar}$, cuyo esquema de reacción se muestra en la Figura 6.7.

6.3.1 Síntesis de los compuestos con ligando acetato puente derivados de los ligandos p-r

Con la finalidad de establecer unas condiciones que sirvan como modelo a seguir en la síntesis de los compuestos con ligando acetato puente, se lleva a cabo un estudio sobre las condiciones de reacción para la formación de los compuestos **1p-1r**, donde se varía fundamentalmente el disolvente y la temperatura.



$\text{R} = 2,4-(\text{OMe})_2$ (**p**); $2,3,4-(\text{OMe})_3$ (**q**); $2-\text{OMe}$, $4-\text{O}(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_3$ (**r**)

Figura 6.7. Esquema de síntesis de los compuestos derivados de los ligandos **p-r**. Condiciones de reacción: i) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ en relación molar $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{diimina}$ 2:1, (**1p** y **1r**: ácido acético, 55°C , 24 h; **1q**: tolueno, 60°C , 24 h). ii) Cromatografía en columna; SiO_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{EtOH}$ (96:4, v/v) (**1q**). iii) Recristalización; CHCl_3 :hexano (**1q**).

Las distintas síntesis se han ensayado en ácido acético glacial $-a\ 55^\circ\text{C}-$ y en tolueno $-a\ 60^\circ\text{C}-$, empleando una relación molar entre el $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ y la diimina de 2:1. Los rendimientos más elevados se alcanzaron trabajando con ácido acético glacial (60–80 %), posiblemente, debido a la precipitación del

producto en este disolvente. Por el contrario, en los ensayos realizados en tolueno (condiciones más suaves) el producto no precipita, por lo que al evaporar el disolvente, el producto de reacción queda impurificado con exceso de agente paladante, con posibles productos secundarios derivados de la reacción de hidrólisis de la diimina; o con el paladio metálico que se forma en algunas ocasiones, lo que hace imprescindible purificar el compuesto por cromatografía en columna, disminuyendo así notablemente el rendimiento de la reacción. En consecuencia, analizados los resultados de los distintos métodos de síntesis para los tres complejos, por lo que respecta a la ciclopaladación de los ligandos **p** y **r**, conviene realizar la síntesis a 55 °C en ácido acético glacial para maximizar los rendimientos. Sin embargo, por lo que respecta a la reacción de ciclopaladación del ligando **q**, se obtienen mayores rendimientos en tolueno a 60 °C.

Tal y como detalla la **Figura 6.7**, la preparación de los compuestos **1p** y **1r** se lleva a cabo del siguiente modo: en un balón Schlenk de 100 mL se mezclan 0,7 g de ligando en 25 cm³ de ácido acético y la cantidad correspondiente de Pd(OAc)₂. La mezcla, se agita a 55 °C durante 24 horas, dando lugar a un sólido anaranjado **–1p–** o a un sólido pulverulento amarillo **–1r–**, que se separa por centrifugación y se seca a vacío.

Tabla 6.4. Cantidades empleadas de cada reactivo.

Compuesto	Ligando		Pd(OAc) ₂	
	g	mmol	g	mmol
1p	0,7	1,41	0,6	2,82
1r	0,7	0,81	0,4	1,63

(**1p**) Rendimiento 78 %. Mezcla de complejo tetranuclear y polímero (60:40). Complejo tetranuclear: C₆₈H₆₄N₄O₁₈Pd₄ (1650,93). Análisis CHNS: teórico, C, 49,5; H, 3,9; N, 3,4; experimental, C, 49,1; H, 4,0; N, 3,3. IR (KBr, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1607 (C=N), 1558 (COO)_{as}, 1417 (COO)_s. Polímero: (C₃₄H₃₂N₂O₉Pd₂)_n (824,02)_n. Análisis CHNS: teórico, C, 49,5; H, 3,9; N, 3,4; experimental, C, 49,1; H, 4,0; N, 3,3. IR (KBr, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1607 (C=N), 1558 (COO)_{as}, 1417 (COO)_s. ¹H RMN (250 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ_{H} (ppm): 1,91 (s, 3H, CH₃COO–); 3,70 (s, 3H, OCH₃); 3,74 (s, 3H, OCH₃); 5,81 (s, 1H, H₃); 6,02 (s, 1H, H₅); 6,73 (d, 2H, H_b, *N* = 8,7 Hz); 7,04 (d, 2H, H_a, *N* = 8,7 Hz); 8,03 (s, 1H, HC=N).

(**1r**) Rendimiento 69 %. Mezcla de complejo tetranuclear y polímero (60:40). Complejo tetranuclear: C₁₂₀H₁₆₈N₄O₁₈Pd₄ (2380,31). Análisis CHNS: teórico, C, 60,6; H, 7,1; N, 2,4; experimental, C, 60,3; H, 7,0; N 2,4. IR (KBr,

$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 1608 (C=N), 1566 (COO)_{as}, 1419 (COO)_s. Polímero: (C₆₀H₈₄N₂O₉Pd₂)_n (1190,16)_n. Análisis CHNS: teórico, C, 60,6; H, 7,1; N, 2,4; experimental, C, 60,3; H, 7,0; N 2,4. IR (KBr, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1608 (C=N), 1566 (COO)_{as}, 1419 (COO)_s. ¹H RMN (250 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ_{H} (ppm): 0,83 (t, 3H, O(CH₂)₁₃CH₃, ³J(-CH₂CH₃) = 6,3 Hz); 1,23-2,20 (m, 24H, OCH₂(CH₂)₁₂CH₃); 3,70 (s, 3H, OCH₃); 3,83 (t, 2H, OCH₂(CH₂)₁₂CH₃, ³J(-CH₂CH₂-) = 6,5 Hz); 5,82 (s, 1H, H3); 5,84 (s, 1H, H5); 6,72 (d, 2H, Hb, *N* = 8,8 Hz); 6,92 (d, 2H, Ha, *N* = 8,8 Hz); 7,94 (s, 1H, HC=N).

Por otro lado, la obtención del compuesto con ligando acetato puente derivado de la diimina **q** se realiza en tolueno, tal y como se muestra en la **Figura 6.7**.

En un Schlenk de 100 mL se mezclan 0,7 g (1,26 mmol) de ligando **q** y la cantidad correspondiente de acetato de paladio(II) (0,6 g, 2,52 mmol) en 50 cm³ de tolueno. La disolución resultante se agita mecánicamente durante 24 horas a 60 °C. Al cabo de este tiempo, se observa una mezcla de un sólido negro y de una disolución naranja. Se separa por centrifugación y el disolvente se elimina a vacío. El residuo obtenido, se disuelve en diclorometano y se cromatografía, recogiendo una banda naranja que se eluye con diclorometano/etanol (96:4 v/v). Se concentra y se recrystaliza en cloroformo/hexano. El sólido naranja obtenido se filtra y se seca, y se caracteriza como **1q**. Por su parte, el sólido negro se identifica como paladio metálico.

(**1q**) Rendimiento 48 %. Mezcla de complejo tetranuclear y polímero (60:40). Complejo tetranuclear: C₇₂H₇₂N₄O₂₂Pd₄ (1771,04). Análisis CHNS: teórico, C, 48,8; H, 4,1; N, 3,2; experimental, C, 48,4; H, 4,3; N, 3,0. IR (KBr, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1613 (C=N), 1561 (COO)_{as}, 1417 (COO)_s. Polímero: (C₃₆H₃₆N₂O₁₁Pd₂)_n (885,52)_n. Análisis CHNS: teórico, C, 48,8; H, 4,1; N, 3,2; experimental, C, 48,4; H, 4,3; N, 3,0. IR (KBr, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1613 (C=N), 1561 (COO)_{as}, 1417 (COO)_s. ¹H RMN (250 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ_{H} (ppm): 1,92 (s, 3H, CH₃COO-); 3,66 (s, 3H, OCH₃); 3,69 (s, 3H, OCH₃); 3,83 (s, 3H, OCH₃); 5,98 (s, 1H, H5); 6,75 (d, 2H, Hb, *N* = 8,9 Hz); 6,93 (d, 2H, Ha, *N* = 8,9 Hz); 7,93 (s, 1H, HC=N).

6.3.2 Caracterización de los compuestos dimetalados **1p-1r**

6.3.2.1 Análisis Elemental

Por lo general, los análisis elementales de carbono, hidrógeno y nitrógeno de las diiminas ciclopaladadas concuerdan con los valores esperados para las fórmulas propuestas. Cabe señalar, que los análisis elementales de los complejos con ligando acetato puente **1p-1r** confirmaron la incorporación de dos átomos metálicos, por cada ligando diimina.

6.3.2.2 Espectroscopia Infrarroja

El estudio de infrarrojo en este tipo de compuestos, permite constatar, por un lado la coordinación del nitrógeno al átomo metálico y por otro, el modo de coordinación del ligando acetato.

La banda debida a la vibración de tensión $\nu(\text{C}=\text{N})$ se sitúa en el intervalo $1613\text{-}1637\text{ cm}^{-1}$. Como puede observarse en la **Tabla 6.5**, los complejos dimetalados con ligando acetato puente experimentan un desplazamiento de esta banda con respecto a la del ligando libre de entre $15\text{-}35\text{ cm}^{-1}$. Por otro lado, la diferencia de energías entre la vibración de tensión asimétrica y simétrica del grupo carboxilato está de acuerdo con una coordinación del ligando acetato como bidentado puente ($\Delta\bar{\nu} = 140\text{-}170\text{ cm}^{-1}$).

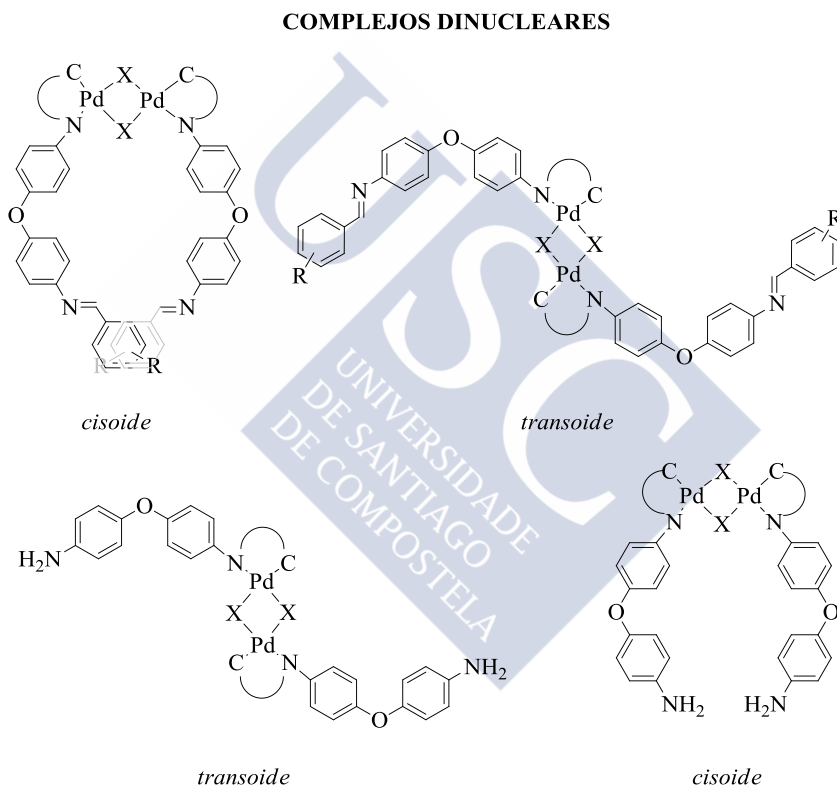
Tabla 6.5. $\bar{\nu}$ en cm^{-1} de los espectros de infrarrojo de los complejos dimetalados **1p-1r**. El valor representado entre paréntesis corresponde a la diferencia entre números de onda respecto a la señal de la diimina libre y su derivado dimetalado. $\Delta\bar{\nu} = \bar{\nu}_{\text{complejo}} - \bar{\nu}_{\text{ligando}}$.

	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{COO})$	$\Delta\bar{\nu}(\nu_{as}(\text{COO}) - \nu_s(\text{COO}))$
p ^a	1628	-	-
1p ^a	1607 (-21)	1558 ^{as} 1417 ^s	141
q ^a	1626	-	-
1q ^a	1613 (-13)	1561 ^{as} 1417 ^s	144
r ^a	1624	-	-
1r ^a	1608 (-16)	1566 ^{as} 1419 ^s	147

^a Espectro de IR registrado en pastilla de KBr.

6.3.2.3 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear

Antes de comenzar con el análisis detallado de los espectros de RMN, es preciso señalar la dificultad a la hora de interpretar los espectros de RMN de ^1H de los compuestos con ligando acetato puente (**1p-1r**). La complejidad de los espectros de los derivados dimetalados, documentada ya en la bibliografía,^[303] se debe en parte a la insolubilidad que presentan éstos compuestos, lo que complica la elección del disolvente en el que registrar el espectro; así como la amplia variedad de especies de distinta nuclearidad que podrían formarse en disolución (**Figura 6.8**).

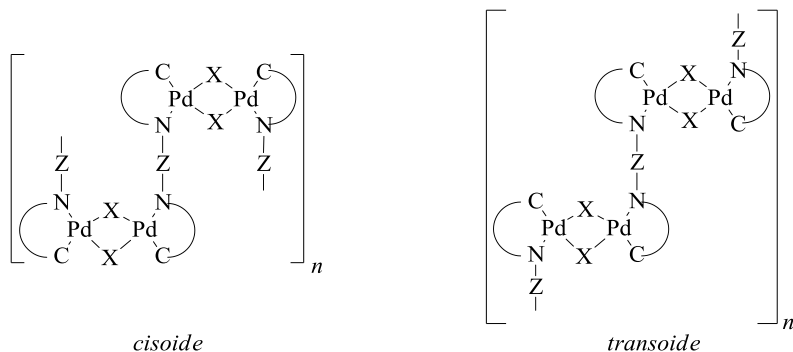


R = 2,4-(OMe)₂ (**p**); 2,3,4-(OMe)₃ (**q**); 2-OMe, 4-O(CH₂)₁₃CH₃ (**r**); X = OAc, Z = Ar-O-Ar

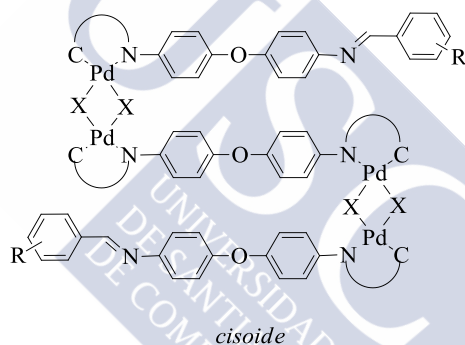
Figura 6.8. Isómeros estructurales de las especies dinucleares de los complejos con ligando acetato puente derivados de las diiminas simétricas **p-r**, que se pueden encontrar en disolución.

³⁰³ J. W. Slater, D. P. Lydon, N. W. Alcock, J. P. Rourke; *Organometallics*, **2001**, 20, 4418.

COMPLEJOS POLINUCLEARES



X = OAc, Z = Ar-O-Ar

COMPLEJO TETRANUCLEAR⁹⁹

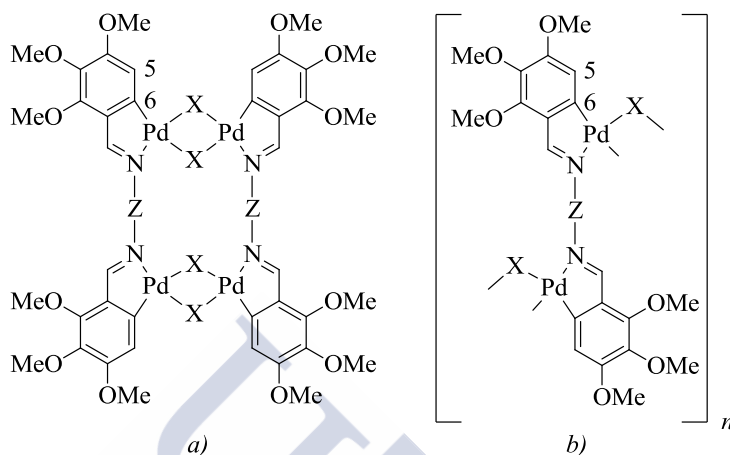
R = 2,4-(OMe)₂ (**p**); 2,3,4-(OMe)₃ (**q**); 2-OMe, 4-O(CH₂)₁₃CH₃ (**r**); X = OAc

Figura 6.8. Especies polinucleares de los complejos con ligando acetato puente derivados de las diiminas simétricas, que se pueden encontrar en disolución.³⁰⁴

Así, los complejos metalados de fórmula general $[\{Pd(ArC(H)=NZ)(\mu-X)\}_2]_n$ donde Ar = arilo sustituido, X = OAc y Z = Ar-O-Ar, pueden presentar varias de estas alternativas estructurales. Por ello, como ya se indicó anteriormente, en el caso del compuesto **1q** es necesaria su purificación por cromatografía en columna, ya que el espectro muestra varios grupos de señales que hacen que la caracterización e identificación de casi la totalidad de las señales sea sumamente compleja.

³⁰⁴ L. P. Franco, E. Pereira de Gois, B. S. Codonho, A. L. R. Pavan, I. d. O. Pereira, M. J. Marques, E. Tonon de Almeida; *Med. Chem. Res.*, **2013**, 22, 1049.

Los resultados obtenidos, tras la purificación en columna cromatográfica, restringen el amplio abanico de posibilidades estructurales del complejo a las indicadas en la **Figura 6.9**.



X = OAc; Z = Ar-O-Ar

Figura 6.9. Nuclearidad del compuesto dimetalado puente **1q**: a) Compuesto tetranuclear de Pd(II) y b) compuesto polinuclear.

La **Figura 6.9a** muestra un compuesto tetranuclear de Pd(II), que presenta dos unidades dimetaladas unidas por cuatro ligandos puente. Estos complejos dimetalados, también pueden adoptar una estructura polimérica **Figura 6.9b**, más compleja que las anteriores, que generalmente va asociada a una gran insolubilidad del producto.

Estas dos estructuras han sido identificadas de manera común en todos los espectros de RMN de ^1H de los complejos dimetalados puente acetato **1p-1r**. De todos modos, cabe decir, que en los complejos **1p** y **1r** a diferencia de lo ocurrido con **1q** donde fue necesaria la purificación, no se ha observado a mayores del dímero y del polímero ningún sistema secundario adicional durante su caracterización por resonancia magnética nuclear. De esta forma pueden descartarse otras especies metaladas como las representadas en la **Figura 6.8**. Por este motivo, no fue necesario realizar a mayores la purificación por columna cromatográfica como en el compuesto **1q**. En estos dos casos, se observa únicamente el sistema difícilmente separable de especie tetranuclear y polinuclear representado en la **Figura 6.9**.

La purificación de los compuestos por cromatografía en columna, simplifica los resultados obtenidos y en ocasiones, puede realizarse previamente la caracterización de manera indirecta a partir de la preparación *in situ*, a escala de

tubo de RMN, del derivado dinuclear $[\{\text{Pd}(\text{Ar}(\text{H})\text{C}=\text{NZ})(\text{O}_2\text{C}(\text{H})_2\text{Me})(\text{PPh}_3\text{-d}_{15})\}_2]$ donde Ar = arilo sustituido y Z = Ar-O-Ar; que es más soluble y fácil de caracterizar. Así, la escisión del puente formado por el ligando acetato por acción de una base de Lewis monodentada constituye una manera rápida y eficaz de ratificar la formación de las unidades ciclometaladas (**Figura 6.10**).

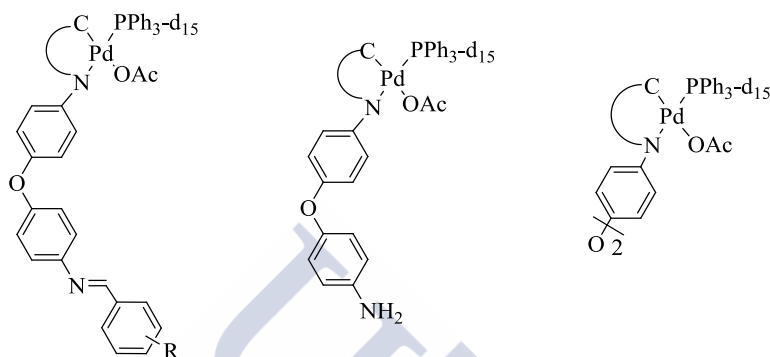
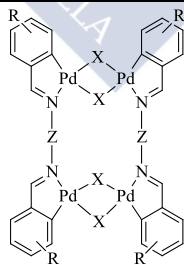
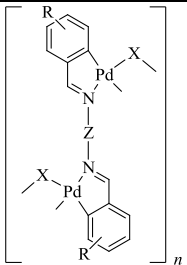


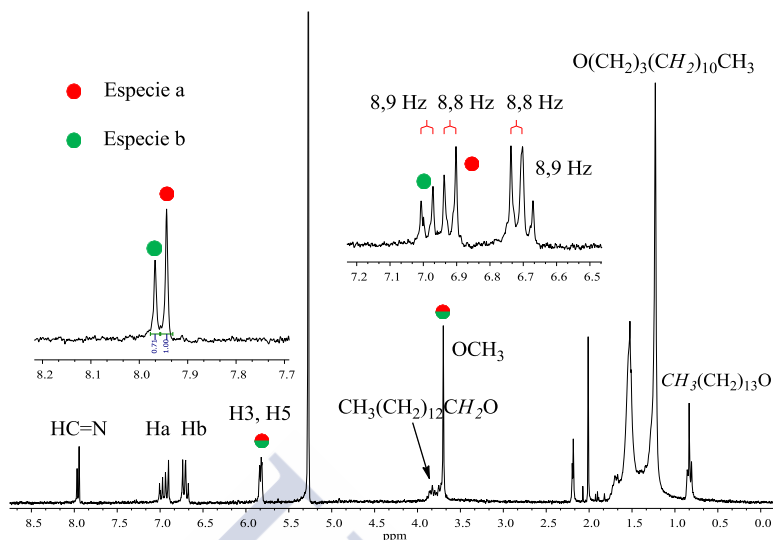
Figura 6.10. Posibles especies metaladas existentes en una solución del complejo puente acetato con exceso de $\text{PPh}_3\text{-d}_{15}$ preparado in situ en tubo de RMN.

En general, el compuesto mayoritario presente en los espectros de RMN de ^1H es el complejo tetranuclear, aunque el complejo polimérico también se encuentra en proporciones destacables (**Tabla 6.6**), como puede observarse en el **Espectro 6.2**.

Tabla 6.6. Proporción en tanto por uno de las especies presentes en una solución del complejo con ligando puente acetato **1p-1r**.

ESPECIES PRESENTES		 	
Disolvente	Compuesto		
CD_2Cl_2	1p	0,6	0,4
CD_2Cl_2	1q	0,6	0,4
CD_2Cl_2	1r	0,6	0,4

R = 2,4-(OMe) $_2$ (**p**); 2,3,4-(OMe) $_3$ (**q**); 2-OMe, 4-O(CH $_2$) $_{13}$ CH $_3$ (**r**); X = OAc, Z = Ar-O-Ar



Espectro 6.3. Espectro de RMN de ^1H (250 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) del complejo dimetalado **1r**. Obsérvese la existencia de dos especies en proporción 1,00:0,71. La especie a (en rojo, ●) corresponde al complejo tetranuclear de Pd(II), y la especie b (en verde, ●) a la estructura polimérica.

Las señales más representativas del espectro de RMN de ^1H del compuesto **1r** (**Espectro 6.3**) son las debidas a los protones imínicos, pues se observan dos señales singlete –de diferente intensidad– en proporción 1,0:0,7. El singlete de mayor integración (especie a) se asigna al complejo tetranuclear, (**Figura 6.9a**) mientras que el singlete de menor integración es de la especie b de estructura polimérica, **Figura 6.9b**.

Una vez comentadas las complicaciones que presenta la caracterización de los complejos con ligando acetato puente, se procederá a analizar en detalle los espectros de los complejos dimetalados de fórmula general $[(\{\text{Pd}(\text{ArC}(\text{H})=\text{NZ})(\mu\text{-X})\}_2)_n]$ donde Ar = arilo sustituido, X = OAc y Z = Ar-O-Ar. Los espectros de RMN de ^1H permiten confirmar una serie de aspectos: a) la formación del compuesto ciclopaladado; b) la equivalencia química entre las dos mitades de la molécula y c) la coexistencia de dos especies en disolución.

Por lo que respecta a los complejos dicitometalados con ligando acetato puente **1p-1r** derivados de la diimina simétrica $(\text{Ar}-\text{C}(\text{H})=\text{N})_2\text{Z}$. Los espectros de RMN de protón, presentan un par de señales singlete en torno a 8 ppm asignables al protón imínico HC=N más apantalladas que en el ligando libre. Este resultado apoya la existencia de las dos entidades estructurales propuestas anteriormente para esta familia de compuestos. Cabe destacar la presencia de

una única señal de este tipo por estructura debido a la equivalencia de los grupos $HC=N$ dentro de cada especie.

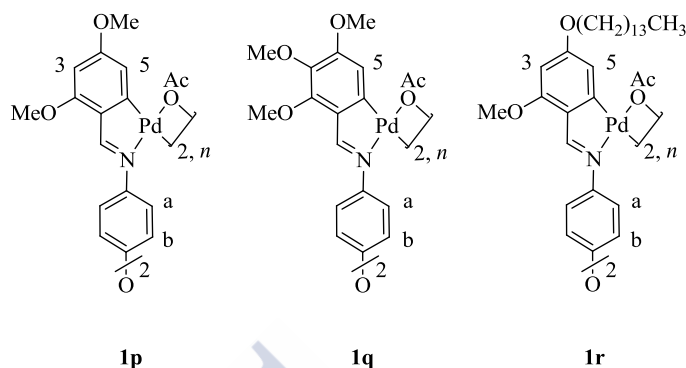


Figura 6.11. Complejos ciclometalados **1p-1r**. Numeración de átomos.

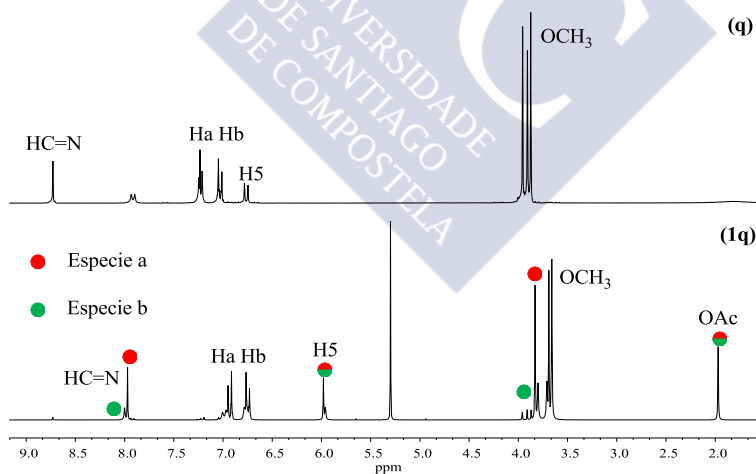
Las señales aromáticas localizadas a campo bajo, debidas a los protones Ha y Hb que forman un sistema de spin AA'XX', aparecen por lo general ligeramente solapadas, lo que dificulta la identificación de las dos especies en esta región. No obstante, es preciso señalar que por comparación con otros espectros donde estas señales aparecen menos solapadas se ha podido constatar su desplazamiento a campo alto. Las señales que integran por dos protones cada uno en el intervalo 6,7-6,9 ppm y que se asignan a la especie tetranuclear y polimérica con constantes de acoplamiento, respectivamente, de $N = 8,8$ Hz y $N = 8,9$ Hz, respectivamente.

Por otro lado, la formación de la especie bis(*orto*-metalada) queda confirmada, por la ausencia en el espectro de la señal correspondiente al protón H6, y la variación en la multiplicidad de la señal del protón H5, por no producirse acoplamiento con H6 debido a la formación del enlace $\sigma(M-C)$ en dicha posición del anillo benzal, sufriendo además un desplazamiento a campo alto con respecto al ligando libre. Esta misma tendencia, se observa para el protón H3, en **1p** y **1r**. En el caso particular del complejo **1r** con éter alifático de cadena larga, se observa un desplazamiento de la señal del grupo metileno unido al oxígeno a 3,83 ppm, encontrándose más desapantallado que los demás, 1,23-2,20 ppm. Adicionalmente, si bien en la mayoría de los casos las señales de los grupos metoxilo no varían considerablemente su posición en el espectro, en el caso del complejo **1q** uno de los singletes se observa más desplazado que los otros dos con respecto a su posición en el ligando libre debido a la ciclometalación.

Tabla 6.7. Desplazamientos químicos en ppm de los derivados ciclometalados **1p-1r**. La multiplicidad se indica entre paréntesis. El valor entre paréntesis corresponde a la diferencia de desplazamiento en ppm con respecto a la señal análoga en la diimina libre. $\Delta\delta = \delta_{\text{complejo}} - \delta_{\text{ligando}}$.

¹ H RMN	$\delta_{\text{H}}(\text{OCH}_3)$	$\delta_{\text{H}}(\text{H3})$	$\delta_{\text{H}}(\text{H5})$	$\delta_{\text{H}}(\text{H6})$	$\delta_{\text{H}}(\text{HC=N})$
p ^a	3,87 (s)	6,48 (d)	6,56 (dd)	8,10 (d)	8,83 (s)
1p ^b	3,70 (s)	5,81 (s)	6,02 (s)		8,03 (s)
	3,74 (s)	(-0,67)	(-0,54)	-	(-0,80)
q ^a	3,87 (s)				
	3,91 (s)	-	6,76 (d)	7,92 (d)	8,73 (s)
	3,96 (s)				
1q ^b	3,66 (s)		5,98 (s)		7,93 (s)
	3,69 (s)	-	(-0,78)	-	(-0,80)
	3,83 (s)				
r ^a	3,85 (s)	6,44 (d)	6,55 (dd)	8,11 (d)	8,80 (s)
1r ^b	3,70 (s)	5,82 (s)	5,84 (s)		7,94 (s)
	(-0,15)	(-0,62)	(-0,71)	-	(-0,86)

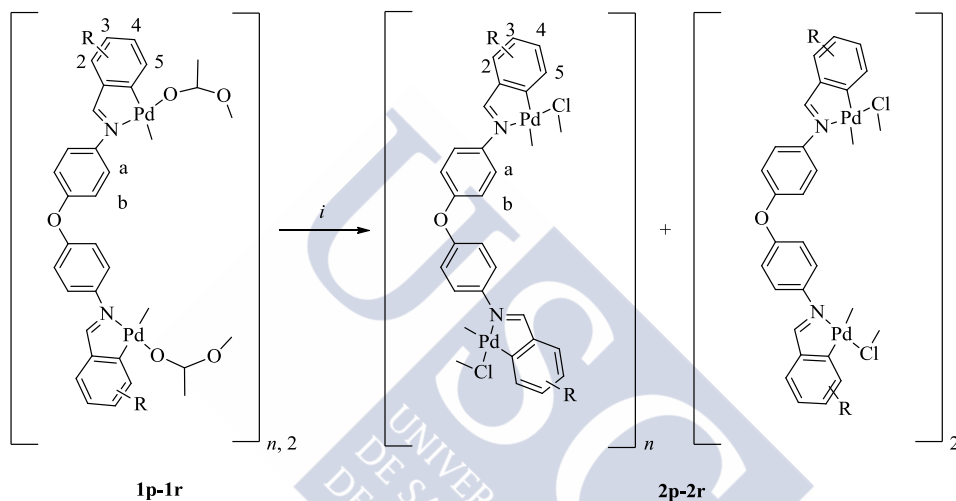
^a Espectro de RMN de ¹H registrado en 250 MHz, CDCl₃, 298 K. ^b Espectro de RMN de ¹H registrado en 250 MHz, CD₂Cl₂, 298 K.



Espectro 6.4. Espectros de RMN de ¹H del ligando **q** y de su complejo derivado **1q**. Obsérvese la presencia de dos sistemas al igual que ocurría en **1r** (**Espectro 6.3**) que corresponden al complejo tetranuclear de Pd(II) (en rojo, ●) y a la especie polimérica también de Pd(II) (en verde, ●).

6.3.3 Síntesis de los compuestos 2p-2r

La sustitución de los ligandos acetato de los compuestos **1p-1r** por ligandos cloro puente tiene lugar en condiciones suaves de reacción ver **Figura 6.12**. La reacción de metátesis se lleva a cabo tratando el correspondiente derivado con ligando acetato puente con una disolución de cloruro sódico en exceso, 0,05 M, en acetona a temperatura ambiente. Los derivados con ligando cloro puente suelen ser incluso más insolubles que su precursor con ligando acetato puente, lo que generalmente dificulta su caracterización.



R = 2,4-(OMe)₂ (**p**); 2,3,4-(OMe)₃ (**q**); 2-OMe, 4-O(CH₂)₁₃CH₃ (**r**)

Figura 6.12. Esquema de síntesis de los compuestos dimetalados con ligando puente cloro derivados de los precursores puente acetato **1p-1r**. i) NaCl en exceso, acetona, rt (salvo para **2q**: CH₂Cl₂:acetona).

Tal y como se detalla en la **Figura 6.12**, la adición de un exceso de cloruro sódico en condiciones suaves de temperatura sobre una suspensión del complejo ciclopaladado con ligando acetato puente **1p** (0,04 g, 0,024 mmol) y **1r** (0,04 g, 0,017 mmol) en acetona conduce a la formación del derivado **2p** y **2r**, respectivamente, de fórmula general $[\{\text{Pd}(\text{ArC}(\text{H})=\text{NZ})(\mu\text{-Cl})\}_2]$ donde Ar = arilo sustituido y Z = Ar-O-Ar. La sustitución del ligando acetato por el ligando cloro transcurre conforme a la *Teoría de ácidos y bases duros y blandos* enunciada por R. G. Pearson^[305-309] que predice que el Pd(II) presenta una mayor

³⁰⁵ R. G. Pearson; *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 3533.

³⁰⁶ R. G. Pearson, J. Songstad; *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 1827.

³⁰⁷ R. G. Pearson; *J. Chem. Educ.*, **1968**, 45, 643.

afinidad por el ligando cloro que por el oxígeno del ligando acetato. La mezcla se agita durante 24 horas a temperatura ambiente. Pasado este tiempo, se filtra y se lava con agua destilada para eliminar posibles excedentes de sal. Se seca a vacío y se obtiene un sólido amarillo en ambos casos con rendimientos en torno a un 60 %.

(2p) Rendimiento 58 %. $(C_{30}H_{26}Cl_2N_2O_5Pd_2)_n \cdot 2$ (778,28) $n \cdot 2$. IR (KBr, $\bar{\nu}/cm^{-1}$): 1608 (C=N). IR (Nujol, $\bar{\nu}/cm^{-1}$): 320 (Pd-Cl_p *trans*-N), 264 (Pd-Cl_p *trans*-C). ¹H RMN (250 MHz, DMSO-*d*₆, 298 K): δ_H (ppm): 3,78 (s, 6H, OCH₃); 6,11 (s, 1H, H3); 6,24 (s, 1H, H5); 7,00 (d, 2H, H_b, *N* = 8,1 Hz); 7,31 (d, 2H, H_a, *N* = 8,1 Hz); 8,22 (s, 1H, HC=N).

(2r) Rendimiento 56 %. $(C_{56}H_{78}Cl_2N_2O_5Pd_2)_n \cdot 2$ (1142,97) $n \cdot 2$. IR (KBr, $\bar{\nu}/cm^{-1}$): 1607 (C=N). IR (Nujol, $\bar{\nu}/cm^{-1}$): 333(Pd-Cl_p *trans*-N), 274(Pd-Cl_p *trans*-C).

Tal y como detalla la **Figura 6.12** el derivado **2q** se prepara por adición de 4 cm³ de cloruro sódico 0,05 M sobre una disolución homogénea del precursor bis(metalado) correspondiente **1q** (0,04 g; 0,023 mmol), en 10 cm³ de una mezcla de CH₂Cl₂:Acetona. Se observa la formación de dos fases. Se elimina la fase orgánica a vacío y a continuación se mantiene la fase acuosa en agitación vigorosa durante 24 horas. Pasado ese tiempo se observa la formación de un precipitado naranja que se filtra, se lava con agua destilada y se seca a vacío, resultando ser el complejo **2q** buscado con un rendimiento del 43 %. Al igual que para los derivados **2p** y **2r**, en este caso el compuesto **2q** también tiene un marcado carácter insoluble que limita su caracterización.

(2q) Rendimiento 43 %. $(C_{32}H_{30}Cl_2N_2O_7Pd_2)_n \cdot 2$ (838,34) $n \cdot 2$. IR (KBr, $\bar{\nu}/cm^{-1}$): 1611(C=N). IR (Nujol, $\bar{\nu}/cm^{-1}$): 340 (Pd-Cl_p *trans*-N), 259 (Pd-Cl_p *trans*-C).

La escasa solubilidad de los complejos diciclometalados **2q-2r** en los disolventes convencionales impidió registrar el espectro de RMN de ¹H de los mismos. Su caracterización se llevó a cabo mediante los derivados correspondientes más solubles.

³⁰⁸ R. G. Pearson; *J. Chem. Educ.*, **1968**, 45, 581.

³⁰⁹ R. G. Pearson; *Coord. Chem. Rev.*, **1990**, 100, 403.

6.3.4 Caracterización de los compuestos 2p-2r

6.3.4.1 Análisis Elemental

Por lo general, los análisis elementales de carbono, hidrógeno y nitrógeno de las diiminas ciclopaladadas $\mu\text{-Cl}_p$ **2p-2r** indican la presencia de impurezas en los compuestos.

6.3.4.2 Espectroscopia Infrarroja

Para los compuestos dimetalados estudiados, la banda debida a la vibración de tensión del enlace C=N se sitúa en torno a 1610 cm^{-1} . En la **Tabla 6.8** puede observarse que los complejos dimetalados con ligando cloro puente experimentan un desplazamiento entre $15\text{-}35\text{ cm}^{-1}$ con respecto a la diimina libre.

Los espectros de infrarrojo lejano de los derivados con ligando cloro puente muestran dos bandas, una debida al enlace Pd-Cl *trans* al nitrógeno; y otra debido al enlace Pd-Cl *trans* al carbono a números de onda más bajos.

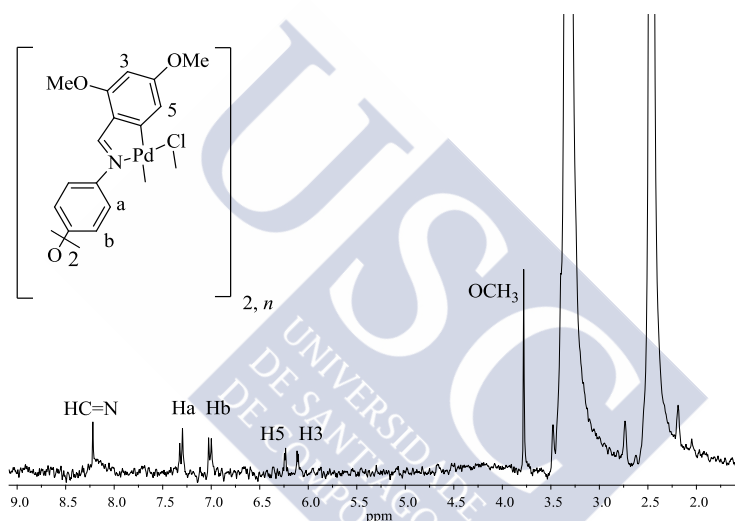
Tabla 6.8. $\bar{\nu}$ en cm^{-1} de los espectros de infrarrojo de los complejos dimetalados $\mu\text{-Cl}_p$ **2p-2r**. El valor representado entre paréntesis corresponde a la diferencia entre números de onda respecto a la señal de la diimina libre y su derivado dimetalado. $\Delta\bar{\nu} = \bar{\nu}_{\text{complejo}} - \bar{\nu}_{\text{ligando}}$.

	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{Pd-Cl}_p \text{ trans-N})$	$\nu(\text{Pd-Cl}_p \text{ trans-C})$
p ^a	1628	-	-
2p ^{a,b}	1608 (-20)	320	264
q ^a	1626	-	-
2q ^{a,b}	1611 (-15)	340	259
r ^a	1624	-	-
2r ^{a,b}	1607 (-17)	333	274

^a Espectro de IR registrado en pastilla de KBr. ^b Espectro de IR registrado en gel de nujol.

6.3.4.3 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear

En lo que respecta a la caracterización de los complejos con ligando cloro puente **2p-2r**, la escasa solubilidad de los mismos en los disolventes convencionales ha dificultado su caracterización por RMN. En estos casos, la *orto*-ciclometalación se ha constatado mediante la preparación de los complejos dinucleares de fórmula general $[\{\text{Pd}(\text{ArC}(\text{H})=\text{NZ})(\text{L})(\text{X})\}_2]$ donde Ar = arilo sustituido; Z = Ar-O-Ar; L = PPh_3 (**3p-3r**) o $\text{Ph}_2\text{PRPPh}_2$ (**4p-7p**; **4q-7q**; **4r-7r**) y X = Cl. Únicamente, el complejo con ligando cloro puente **2p** permite registrar su espectro de protón en $\text{DMSO}-d_6$ dando lugar a un espectro de RMN de ^1H con una relación señal/ruido que complica su integración.



Espectro 6.5. Espectro de RMN de ^1H (250 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 298 K) de **2p**.

6.4 Reactividad de los compuestos **2p-2r** frente a ligandos fosfina

En este apartado se describe la reactividad de los compuestos ciclometalados con ligando cloro puente **2p-2r** con ligandos de diversa denticidad, tal y como se recoge en la **Figura 6.13**. Se han hecho ensayos tanto con bases de Lewis monodentadas como bidentadas. Dentro del primer grupo está la trifenilfosfina* y entre las segundas la bis(difenilfosfina)metano†, la 1,4-bis(difenilfosfina)butano‡ y la 1,1-bis(difenilfosfina)eteno§.

* PPh_3 .

† dppm; $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$.

‡ dppb; $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PPh}_2$.

§ vdpp; $\text{Ph}_2\text{PC}(\text{=CH}_2)\text{PPh}_2$.

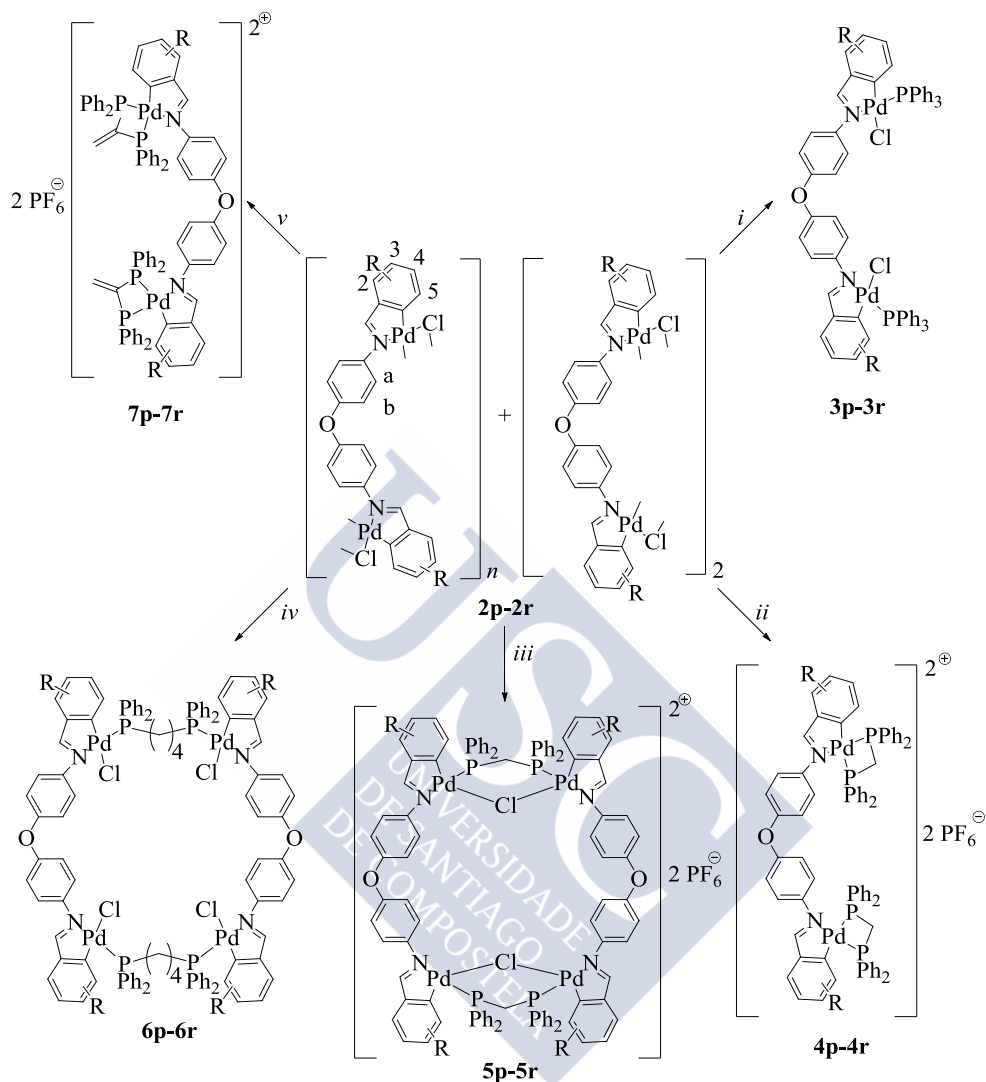


Figura 6.13. Esquema de reactividad de los compuestos **3p-7r**. Condiciones de reacción: *i*) PPh_3 en relación molar **2p-2r**: fosfina (1:2)*, acetona, rt., 24 h. *ii*) dppm en relación molar **2p-2r**: fosfina (1:2)*, NH_4PF_6 en relación molar 1:2*, acetona, rt., 24 h. *iii*) dppm en relación molar **2p-2r**: fosfina (1:1)*, NH_4PF_6 en relación molar 1:1, acetona, rt., 24 h. *iv*) dppb en relación molar **2p-2r**: fosfina (1:1)*, acetona, rt., 24 h. *v*) vdpp en relación molar **2p-2r**: fosfina (1:2)*, NH_4PF_6 en relación estequiométrica, acetona, rt., 24 h.

* Relación estequiométrica en función a subunidad de ligando diciclopaladada.

6.4.1 Preparación de los complejos 3p-7r

Como se puede observar en la **Figura 6.13** se ha ensayado la reactividad de **2p-2r** con dos tipos de bases de Lewis, dando lugar a tres tipos de especies diferentes **Figura 6.14**.

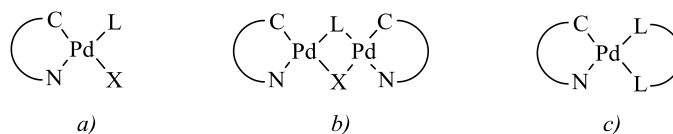


Figura 6.14. Especies obtenidas. Base Lewis a) terminal; b) puente; y c) quelato.

Por un lado, se han obtenido complejos tetranucleares donde la base de Lewis une dos entidades ciclopaladadas idénticas **5p-5r**, **6p-6r** y por otro especies dinucleares en las cuales se mantiene el paladaciclo y se incorpora la base de Lewis de manera terminal **3p-3r** o quelatada **4p-4r** y **7p-7r**.

Los complejos tetranucleares **5p-6r** donde la base de Lewis actúa como ligando puente entre dos entidades semejantes, se han preparado del siguiente modo:

A una suspensión del complejo ciclometalado tetranuclear con ligando puente cloro **2p-2r** en 15 cm³ de acetona, se le añade la cantidad de difosfina adecuada en relación molar complejo:difosfina, 1:1*. Se agita durante 6 horas a temperatura ambiente y pasado ese tiempo, se añade la cantidad adecuada de NH₄PF₆ en relación molar 1:1* (**5p-5r**). Se agita nuevamente 24 horas, y, se elimina el disolvente a vacío, obteniéndose un precipitado amarillo para todos los casos.

Tabla 6.9. Cantidades utilizadas en la obtención de los derivados **5p-6r**. Relación estequiométrica en función a subunidad de ligando dicitopaladada.

Compuesto	Compuesto bis(metalado)			Fosfina			NH ₄ PF ₆	
		g	mmol		g	mmol	g	mmol
5p	2p	0,05	0,064	dppm	0,025	0,064	0,0104	0,064
5q	2q	0,05	0,059	dppm	0,023	0,059	0,0096	0,059
5r	2r	0,05	0,044	dppm	0,017	0,044	0,0072	0,044
6p	2p	0,05	0,064	dppb	0,027	0,064	-	-
6q	2q	0,05	0,059	dppb	0,025	0,059	-	-
6r	2r	0,05	0,044	dppb	0,019	0,044	-	-

* Relación estequiométrica en función a subunidad de ligando dicitopaladado.

(5p) Rendimiento 77 %. $C_{110}H_{96}Cl_2F_{12}N_4O_{10}P_6Pd_4$ (2544,37). Análisis CHNS: teórico, C, 51,9; H, 3,8; N, 2,2; experimental, C, 51,8; H, 4,2; N, 2,1. IR (KBr, $\bar{\nu}/cm^{-1}$): 1611 (C=N). IR (Nujol, $\bar{\nu}/cm^{-1}$): 244 (Pd-Cl_p *trans*-C). 1H RMN (400 MHz, acetona- d_6 , 298 K): δ_H (ppm): 3,70 (s, 3H, OCH₃); 3,90 (s, 3H, OCH₃); 4,53-4,63 (t, 2H, PCH₂P); 5,59 (dd, 1H, H5, $^4J(H5P) = 6,2$ Hz, $^4J(H5H3) = 2,3$ Hz); 6,33 (d, 1H, H3, $^4J(H3H5) = 2,3$ Hz); 6,58 (d, 2H, Hb, $N = 8,9$ Hz); 7,27 (d, 2H, Ha, $N = 8,9$ Hz); 7,31-8,17 (m, 10H, PPh₂); 8,50 (d, 1H, HC=N, $^4J(HiP) = 7,9$ Hz). ^{31}P RMN (400 MHz, acetona- d_6 , 298 K): δ_P (ppm): 30,79 (s); -147,38 (sept., PF₆, $^1J(PF) = 708$ Hz).

(5q) Rendimiento 61 %. $C_{114}H_{104}Cl_2F_{12}N_4O_{14}P_6Pd_4$ (2664,47). Análisis CHNS: teórico, C, 51,3; H, 3,9; N, 2,1; experimental, C, 51,0; H, 3,8; N, 2,5. IR (KBr, $\bar{\nu}/cm^{-1}$): 1613 (C=N). IR (Nujol, $\bar{\nu}/cm^{-1}$): 248 (Pd-Cl_p *trans*-C). 1H RMN (400 MHz, acetona- d_6 , 298 K): δ_H (ppm): 2,97 (s, 3H, OCH₃); 3,70 (s, 3H, OCH₃); 3,94 (s, 3H, OCH₃); 4,59 (t, 2H, PCH₂P); 5,59 (d, 1H, H5, $^4J(H5P) = 6,5$ Hz); 6,79 (d, 2H, Hb, $N = 8,6$ Hz); 7,32-8,14 (m, 12H, PPh₂, Ha); 8,37 (d, 1H, HC=N, $^4J(HiP) = 8,2$ Hz). ^{31}P RMN (400 MHz, acetona- d_6 , 298 K): δ_P (ppm): 28,64 (s); -143,91 (sept., PF₆, $^1J(PF) = 679$ Hz).

(5r) Rendimiento 57 %. $C_{162}H_{200}Cl_2F_{12}N_4O_{10}P_6Pd_4$ (3273,75). Análisis CHNS: teórico, C, 59,4; H, 6,2; N, 1,7; experimental, C, 59,7; H, 6,3; N, 1,3. IR (KBr, $\bar{\nu}/cm^{-1}$): 1607 (C=N). IR (Nujol, $\bar{\nu}/cm^{-1}$): 252 (Pd-Cl_p *trans*-C). 1H RMN (400 MHz, acetona- d_6 , 298 K): δ_H (ppm): 0,86 (m, 3H, O(CH₂)₁₃CH₃); 1,14-2,06 (m, 24H, OCH₂(CH₂)₁₂CH₃); 3,01 (sa, 2H, OCH₂(CH₂)₁₂CH₃); 3,75 (s, 3H, OCH₃); 4,22 (m, 2H, PCH₂P); 5,61 (d, 1H, H5, $^4J(H5P) = 6,1$ Hz); 5,93 (s, 1H, H3); 6,98 (d, 2H, Hb, $N = 8,0$ Hz); 7,27-8,15 (m, 12H, PPh₂, Ha); 8,31 (d, 1H, HC=N, $^4J(HiP) = 7,2$ Hz). ^{31}P RMN (400 MHz, acetona- d_6 , 298 K): δ_P (ppm): 29,87 (s); -146,11 (sept., PF₆, $^1J(PF) = 679$ Hz).

(6p) Rendimiento 69 %. $C_{116}H_{108}Cl_4N_4O_{10}P_4Pd_4$ (2409,51). Análisis CHNS: teórico, C, 57,8; H, 4,5; N, 2,3; experimental, C, 57,6; H, 4,8; N, 2,8. IR (KBr, $\bar{\nu}/cm^{-1}$): 1612 (C=N). IR (Nujol, $\bar{\nu}/cm^{-1}$): 290 (Pd-Cl_t *trans*-C). 1H RMN (400 MHz, acetona- d_6 , 298 K): δ_H (ppm): 1,53 (sa, 2H, PCH₂CH₂-); 2,32 (sa, 2H, PCH₂CH₂-); 3,42 (s, 3H, OCH₃); 3,86 (s, 3H, OCH₃); 5,56 (dd, 1H, H5, $^4J(H5H3) = 2,3$ Hz, $^4J(H5P) = 6,1$ Hz); 6,01 (d, 1H, H3, $^4J(H3H5) = 2,3$ Hz); 6,62 (d, 2H, Hb, $N = 8,9$ Hz); 7,01-7,58 (m, 12H, PPh₂, Ha); 8,43 (d, 1H, HC=N, $^4J(HiP) = 8,1$ Hz). ^{31}P RMN (400 MHz, acetona- d_6 , 298 K): δ_P (ppm): 26,44 (s).

(6q) Rendimiento 58 %. $C_{120}H_{116}Cl_4N_4O_{14}P_4Pd_4$ (2529,61). Análisis CHNS: teórico, C, 57,0; H, 4,6; N, 2,2; experimental, C, 57,3; H, 4,3; N, 2,5. IR (KBr, $\bar{\nu}/cm^{-1}$): 1611 (C=N). IR (Nujol, $\bar{\nu}/cm^{-1}$): 289 (Pd-Cl_t *trans*-C). 1H RMN

(400 MHz, acetona- d_6 , 298 K): δ_H (ppm): 1,51 (sa, 2H, PCH_2CH_2-); 2,33 (sa, 2H, PCH_2CH_2-); 2,91 (s, 3H, OCH_3); 3,68 (s, 3H, OCH_3); 3,85 (s, 3H, OCH_3); 5,85 (d, 1H, H5, $^4J(H5P) = 7,4$ Hz); 6,64 (d, 2H, Hb, $N = 8,7$ Hz); 7,10-7,68 (m, 12H, PPh_2 , Ha); 8,37 (d, 1H, $HC=N$, $^4J(HiP) = 8,3$ Hz). ^{31}P RMN (400 MHz, acetona- d_6 , 298 K): δ_P (ppm): 28,87 (s).

(**6r**) Rendimiento 63 %. $C_{168}H_{212}Cl_4N_4O_{10}P_4Pd_4$ (3138,89). Análisis CHNS: teórico, C, 64,3; H, 6,9; N, 1,8; experimental, C, 64,0; H, 7,1; N, 1,6. IR (KBr, $\bar{\nu}/cm^{-1}$): 1608 (C=N). IR (Nujol, $\bar{\nu}/cm^{-1}$): 292 (Pd-Cl, *trans*-C). 1H RMN (400 MHz, acetona- d_6 , 298 K): δ_H (ppm): 0,86 (m, 3H, $O(CH_2)_{13}CH_3$); 3,61 (s, 3H, OCH_3); 5,54 (m, 1H, H5); 5,59 (s, 1H, H3); 6,98 (d, 2H, Hb, $N = 8,2$ Hz); 7,31-8,15 (m, 12H, PPh_2 , Ha); 8,48 (d, 1H, $HC=N$, $^4J(HiP) = 7,8$ Hz). ^{31}P RMN (400 MHz, acetona- d_6 , 298 K): δ_P (ppm): 28,83 (s).

Es de notar la alta estereoselectividad del proceso pues, en todos los casos, la base de Lewis $L^{\wedge}L$ se dispone en posición *trans* al nitrógeno imínico. También es interesante destacar que a pesar de la enorme tendencia de la $dppm^{\dagger}$ a actuar como ligando quelato, los complejos (**5p-5r**) con el ligando bis(difenilfosfina)metano actuando como ligando puente, se obtienen con rendimientos elevados al trabajar en la relación molar adecuada $dppm:2p-2r$, 1:1*.

Por otro lado, se sintetizaron las especies dinucleares **3p-3r**, **4p-4r** y **7p-7r**, obtenidas al tratar el compuesto ciclopaladado **2p-2r** con la base de Lewis correspondiente en relación molar 1:2.

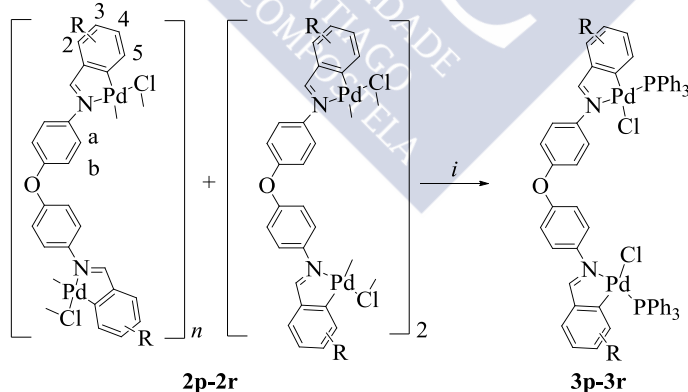


Figura 6.15. Esquema de reactividad de los complejos **2p-2r**. Condiciones de reacción: i) PPh_3 en relación molar **2p-2r**: fosfina (1:2)*, acetona, rt., 24 h.

$^{\dagger} Ph_2PCH_2PPh_2$.

* Relación estequiométrica en función a subunidad de ligando dicitopalaada.

Las especies **3p-3r** se sintetizaron del siguiente modo: en un tubo de reacción se prepara una suspensión del compuesto con ligando cloro puente **2p-2r** en 15 cm³ de acetona. Sobre dicha suspensión se añade la cantidad calculada, en base al monómero, de trifenilfosfina. Se agita a temperatura ambiente durante 24 horas. Pasado ese tiempo, se elimina el disolvente a vacío, obteniéndose un sólido amarillo para los tres casos.

Tabla 6.10. Cantidades utilizadas en la obtención de los derivados **3p-3r**.

	Compuesto bis(metalado)			Trifenilfosfina	
Compuesto		g	mmol	g	mmol
3p	2p	0,05	0,064	0,034	0,128
3q	2q	0,05	0,059	0,031	0,119
3r	2r	0,05	0,044	0,023	0,087

(3p) Rendimiento 68 %. C₆₆H₅₆Cl₂N₂O₅P₂Pd₂ (1302,85). Análisis CHNS: teórico, C, 60,8; H, 4,3; N, 2,2; experimental, C, 61,1; H, 4,5; N, 2,4. IR (KBr, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1610 (C=N). IR (Nujol, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 298 (Pd-Cl_t *trans*-C). ¹H RMN (400 MHz, acetona-*d*₆, 298 K): δ_{H} (ppm): 2,92 (s, 3H, OCH₃); 3,75 (s, 3H, OCH₃); 5,67 (dd, 1H, H5, ⁴*J*(H5H3) = 2,3 Hz, ⁴*J*(H5P) = 6,7 Hz); 5,96 (d, 1H, H3, ⁴*J*(H3H5) = 2,3 Hz); 6,89 (d, 2H, Hb, *N* = 8,9 Hz); 7,29-7,80 (m, 17H, PPh₃, Ha); 8,52 (d, 1H, HC=N, ⁴*J*(HiP) = 7,2 Hz). ³¹P RMN (400 MHz, acetona-*d*₆, 298 K): δ_{P} (ppm): 40,75 (s).

(3q) Rendimiento 72 %. C₆₈H₆₀Cl₂N₂O₇P₂Pd₂ (1362,91). Análisis CHNS: teórico, C, 59,9; H, 4,4; N, 2,1; experimental, C, 59,5; H, 4,6; N, 1,8. IR (KBr, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1609 (C=N). IR (Nujol, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 305 (Pd-Cl_t *trans*-C). ¹H RMN (400 MHz, acetona-*d*₆, 298 K): δ_{H} (ppm): 2,93 (s, 3H, OCH₃); 3,62 (s, 3H, OCH₃); 3,92 (s, 3H, OCH₃); 5,84 (d, 1H, H5, ⁴*J*(H5P) = 6,8 Hz); 6,81 (d, 2H, Hb, *N* = 8,5 Hz); 7,33-7,80 (m, 17H, PPh₃, Ha); 8,46 (d, 1H, HC=N, ⁴*J*(HiP) = 7,3 Hz). ³¹P RMN (400 MHz, acetona-*d*₆, 298 K): δ_{P} (ppm): 41,69 (s).

(3r) Rendimiento 77 %. C₉₂H₁₀₈Cl₂N₂O₅P₂Pd₂ (1667,55). Análisis CHNS: teórico, C, 66,3; H, 6,5; N, 1,7; experimental, C, 65,9; H, 6,7; N, 1,9. IR (KBr, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1603 (C=N). IR (Nujol, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 300 (Pd-Cl_t *trans*-C). ¹H RMN (400 MHz, acetona-*d*₆, 298 K): δ_{H} (ppm): 0,85 (m, 3H, O(CH₂)₁₃CH₃); 3,09 (t, 2H, O(CH₂)₁₃CH₃, ³*J*(O(CH₂)₁₃CH₃) = 6,5 Hz); 3,77 (s, 3H, OCH₃); 5,68 (dd, 1H, H5); 6,01 (s, 1H, H3); 6,87 (d, 2H, Hb, *N* = 8,7 Hz); 7,30-7,83 (m, 17H, PPh₃, Ha); 8,48 (d, 1H, HC=N, ⁴*J*(HiP) = 6,9 Hz). ³¹P RMN (400 MHz, acetona-*d*₆, 298 K): δ_{P} (ppm): 43,80 (s).

Paralelamente, se han obtenido los complejos dimetalados **2p-2r** con las bases de Lewis bis(difenilfosfina)metano y 1,1-bis(difenilfosfina)eteno actuando como ligandos bidentados quelato:

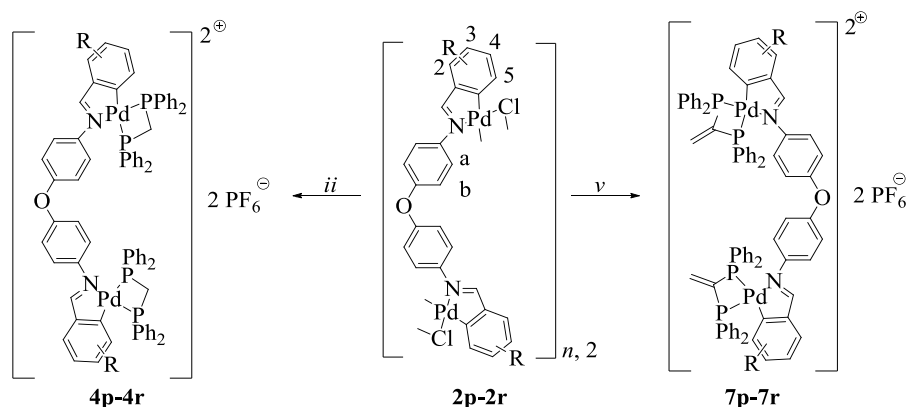


Figura 6.16. Esquema de reactividad de los complejos **2p-2r**. Condiciones de reacción: *ii*) dppm en relación molar **2p-2r**: fosfina (1:2)*, NH_4PF_6 en relación molar 1:2, acetona, rt., 24 h. *v*) vdpp en relación molar **2p-2r**: fosfina (1:2)*, NH_4PF_6 en relación estequiométrica, acetona, rt., 24 h.

Para su obtención se siguió la siguiente secuencia: a una suspensión del complejo ciclometalado tetranuclear con ligando cloro puente **2p-2r** en 15 cm³ de acetona, se le añade la cantidad de difosfina adecuada en relación molar complejo:difosfina, 1:2* y se agita durante 6 horas a temperatura ambiente. Pasado ese tiempo, se añade la cantidad adecuada de NH_4PF_6 en relación complejo: NH_4PF_6 , 1:2*. Se deja en agitación 24 horas. Posteriormente, se elimina el disolvente a vacío, obteniéndose un sólido amarillo para todos los casos.

Tabla 6.11. Cantidades utilizadas en la obtención de los derivados **4p-7r**.

Compuesto		Compuesto			Fosfina		NH_4PF_6	
		g	mmol		g	mmol	g	mmol
4p	2p	0,05	0,064	dppm	0,049	0,128	0,021	0,128
4q	2q	0,05	0,059	dppm	0,046	0,119	0,019	0,119
4r	2r	0,05	0,044	dppm	0,034	0,087	0,014	0,087
7p	2p	0,05	0,064	vdpp	0,051	0,128	0,021	0,128
7q	2q	0,05	0,059	vdpp	0,047	0,119	0,019	0,119
7r	2r	0,05	0,044	vdpp	0,035	0,087	0,014	0,087

(**4p**) Rendimiento 57 %. $C_{80}H_{70}F_{12}N_2O_5P_6Pd_2$ (1766,09). Análisis CHNS: teórico, C, 54,4; H, 4,0; N, 1,6; experimental, C, 53,9; H, 3,7; N, 1,9. IR (KBr, $\bar{\nu}/cm^{-1}$): 1608 (C=N). 1H RMN (400 MHz, acetona- d_6 , 298 K): δ_H (ppm): 3,38 (s, 3H, OCH_3); 3,90 (s, 3H, OCH_3); 4,60 (t, 2H, PCH_2P); 5,92 (dd, 1H, H5, $^4J(H5P) = 9,9, 7,3$ Hz); 6,33 (s, 1H, H3); 6,60 (d, 2H, Hb, $N = 8,6$ Hz);

* Relación estequiométrica en función a subunidad de ligando dicitopaladada.

7,28-8,08 (m, 22H, PPh_2 , Ha); 8,53 (d, 1H, $HC=N$, $^4J(HiP) = 7,2$ Hz). ^{31}P RMN (400 MHz, acetona- d_6 , 298 K): δ_P (ppm): -6,80 (d, $^2J(PP) = 12,9$ Hz); -30,55 (d, $^2J(PP) = 12,9$ Hz); -145,38 (sept., PF_6 , $^1J(PF) = 691$ Hz).

(4q) Rendimiento 63 %. $C_{82}H_{74}F_{12}N_2O_7P_6Pd_2$ (1826,14). Análisis CHNS: teórico, C, 53,9; H, 4,1; N, 1,5; experimental, C, 53,7; H, 3,8; N, 1,1. IR (KBr, $\bar{\nu}/cm^{-1}$): 1610 ($C=N$). 1H RMN (400 MHz, acetona- d_6 , 298 K): δ_H (ppm): 3,15 (s, 3H, OCH_3); 3,70 (s, 3H, OCH_3); 4,01 (s, 3H, OCH_3); 4,37 (dd, 2H, PCH_2P); 6,12 (dd, 1H, H5, $^4J(H5P) = 9,7, 7,1$ Hz); 6,72 (d, 2H, Hb, $N = 8,8$ Hz); 7,31-7,99 (m, 22H, PPh_2 , Ha); 8,62 (d, 1H, $HC=N$, $^4J(HiP) = 7,1$ Hz). ^{31}P RMN (400 MHz, acetona- d_6 , 298 K): δ_P (ppm): -6,43 (d, $^2J(PP) = 12,9$ Hz); -30,96 (d, $^2J(PP) = 12,9$ Hz); -141,39 (sept., PF_6 , $^1J(PF) = 711$ Hz).

(4r) Rendimiento 49 %. $C_{106}H_{122}F_{12}N_2O_5P_6Pd_2$ (2130,78). Análisis CHNS: teórico, C, 59,8; H, 5,8; N, 1,3; experimental, C, 59,6; H, 5,7; N, 1,6. IR (KBr, $\bar{\nu}/cm^{-1}$): 1613 ($C=N$). 1H RMN (400 MHz, acetona- d_6 , 298 K): δ_H (ppm): 0,85 (m, 3H, $O(CH_2)_{13}CH_3$); 3,11 (t, 2H, $O(CH_2)_{13}CH_3$, $^3J(O(CH_2)_{13}CH_3) = 6,8$ Hz); 3,73 (s, 3H, OCH_3); 5,73 (m, 1H, H5); 4,40 (dd, 2H, PCH_2P); 5,95 (s, 1H, H3); 6,68 (d, 2H, Hb, $N = 8,5$ Hz); 7,23-7,79 (m, 22H, PPh_2 , Ha); 8,40 (d, 1H, $HC=N$, $^4J(HiP) = 7,0$ Hz). ^{31}P RMN (400 MHz, acetona- d_6 , 298 K): δ_P (ppm): -7,18 (d, $^2J(PP) = 13,2$ Hz); -30,62 (d, $^2J(PP) = 12,7$ Hz); -140,73 (sept., PF_6 , $^1J(PF) = 691$ Hz).

(7p) Rendimiento 53 %. $C_{82}H_{70}F_{12}N_2O_5P_6Pd_2$ (1790,11). Análisis CHNS: teórico, C, 55,0; H, 3,9; N, 1,6; experimental, C, 55,2; H, 3,6; N, 2,0. IR (KBr, $\bar{\nu}/cm^{-1}$): 1609 ($C=N$). 1H RMN (400 MHz, acetona- d_6 , 298 K): δ_H (ppm): 3,33 (s, 3H, OCH_3); 3,83 (s, 3H, OCH_3); 5,93 (dd, 1H, H5, $^4J(H5P) = 9,7, 7,0$ Hz); 6,13-6,47 (m, 2H, $P(C=CH_2)P$); 6,69 (s, 1H, H3); 7,01 (d, 2H, Hb, $N = 8,1$ Hz); 7,31 (d, 2H, Ha, $N = 8,1$ Hz); 7,20-7,97 (m, 20H, PPh_2); 8,47 (d, 1H, $HC=N$, $^4J(HiP) = 7,2$ Hz). ^{31}P RMN (400 MHz, acetona- d_6 , 298 K): δ_P (ppm): 10,48 (d, $^2J(PP) = 12,8$ Hz); -5,98 (d, $^2J(PP) = 12,8$ Hz); -151,37 (sept., PF_6 , $^1J(PF) = 811$ Hz).

(7q) Rendimiento 43 %. $C_{84}H_{74}F_{12}N_2O_7P_6Pd_2$ (1850,17). Análisis CHNS: teórico, C, 54,5; H, 4,0; N, 1,5; experimental, C, 54,7; H, 3,8; N, 1,1. IR (KBr, $\bar{\nu}/cm^{-1}$): 1612 ($C=N$). 1H RMN (400 MHz, acetona- d_6 , 298 K): δ_H (ppm): 3,17 (s, 3H, OCH_3); 3,73 (s, 3H, OCH_3); 4,03 (s, 3H, OCH_3); 5,99-6,43 (m, 2H, $P(C=CH_2)P$); 6,72 (dd, 1H, H5, $^4J(H5P) = 9,5, 7,4$ Hz); 7,33-7,96 (m, 24H, PPh_2 , Ha, Hb); 8,57 (d, 1H, $HC=N$, $^4J(HiP) = 7,4$ Hz). ^{31}P RMN (400 MHz, acetona- d_6 , 298 K): δ_P (ppm): 10,42 (sa); -5,89 (sa); -149,28 (sept., PF_6 , $^1J(PF) = 739$ Hz).

(7r) Rendimiento 47 %. $C_{108}H_{122}F_{12}N_2O_5P_6Pd_2$ (2154,80). Análisis CHNS: teórico, C, 60,2; H, 5,7; N, 1,3; experimental, C, 60,4; H, 5,4; N, 1,6. IR (KBr, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1609 (C=N). ^1H RMN (400 MHz, acetona- d_6 , 298 K): δ_{H} (ppm): 0,85 (m, 3H, $\text{O}(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_3$); 3,11 (t, 2H, $\text{O}(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_3$, $^3J(\text{O}(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_3) = 6,8$ Hz); 3,70 (s, 3H, OCH_3); 5,68 (dd, 1H, H5); 5,92 (s, 1H, H3); 6,48-8,13 (m, 24H, 24H, PPh_2 , Ha, Hb); 8,37 (d, 1H, $\text{HC}=\text{N}$, $^4J(\text{HiP}) = 7,3$ Hz). ^{31}P RMN (400 MHz, acetona- d_6 , 298 K): δ_{P} (ppm): 7,48 (d, $^2J(\text{PP}) = 12,8$ Hz); -9,86 (d, $^2J(\text{PP}) = 12,7$ Hz); -154,32 (sept., PF_6 , $^1J(\text{PF}) = 727$ Hz).

6.4.2 Caracterización de los complejos 3p-7r

6.4.2.1 Análisis Elemental

Los análisis elementales de carbono, hidrógeno y nitrógeno de los derivados tratados en el presente capítulo están de acuerdo con las fórmulas propuestas.

6.4.2.2 Espectroscopia Infrarroja

Los espectros de infrarrojo de los compuestos **3p-7r** muestran, una banda fuerte en torno a 1610 cm^{-1} atribuible a la vibración de tensión del enlace $\nu(\text{C}=\text{N})$ que, de la misma manera que se recoge en la bibliografía,^[310] se desplaza a números de onda inferiores con respecto a su posición en el espectro del ligando libre. Al comparar la absorción debida a la vibración de tensión $\nu(\text{C}=\text{N})$ para **3p-7r** con la que respecta a sus precursores **2p-2r**, se puede apreciar un ligero desplazamiento hacia números de onda mayores. Esto se atribuye a la mayor influencia *trans* del átomo de fósforo en comparación con el átomo de cloro.

En los complejos con ligando mono- (**3p-3r**) y difosfina (**5p-5r**, **6p-6r**) el valor de la banda $\nu(\text{Pd}-\text{Cl})$ es indicativo de que el ligando cloro se sitúa en *trans* al átomo de carbono fenílico. En los complejos **5p-5r** los valores observados están de acuerdo con que el átomo de cloro actúa como ligando puente muy probablemente en una posición simétrica con respecto a los dos átomos de paladio, lo que confirma que se trata de compuestos iónicos (ver **Tabla 6.12**).

³¹⁰ H. Onoue, I. Moritani; *J. Organomet. Chem.*, **1972**, 43, 431.

Tabla 6.12. $\bar{\nu}$ seleccionadas, en cm^{-1} , de los espectros de infrarrojo de los complejos dimetalados **1p-7r**.

	$\nu(\text{C}=\text{N}); \nu(\text{Pd}-\text{Cl}_{\text{tp}})^c$		$\nu(\text{C}=\text{N}); \nu(\text{Pd}-\text{Cl}_{\text{tp}})^c$		$\nu(\text{C}=\text{N}); \nu(\text{Pd}-\text{Cl}_{\text{tp}})^c$
p ^a	1628	q ^a	1626	r ^a	1620
1p ^a	1607	1q ^a	1613	1r ^a	1608
2p ^{a,b}	1608; 264 _p	2q ^{a,b}	1611; 259 _p	2r ^{a,b}	1607; 274 _p
3p ^{a,b}	1610; 298 _t	3q ^{a,b}	1609; 305 _t	3r ^{a,b}	1603; 300 _t
4p ^a	1608;	4q ^a	1610	4r ^a	1613
5p ^{a,b}	1611; 244 _p	5q ^{a,b}	1613; 248 _p	5r ^{a,b}	1607; 252 _p
6p ^{a,b}	1612; 290 _t	6q ^{a,b}	1611; 289 _t	6r ^{a,b}	1608; 292 _t
7p ^a	1609	7q ^a	1612	7r ^a	1609

^a Espectro de IR registrado en pastilla de KBr. ^b Espectro de IR registrado en gel de nujol. ^c Todas las $\bar{\nu}(\text{Pd}-\text{Cl})$ mostradas son *trans*-C. Al lado de cada número y con la letra correspondiente (t = terminal o p = puente) se designa si el ligando cloro se comporta como terminal o puente.

6.4.2.3 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear

Como ya se comentó en el **Apartado 6.3.4.3** la escasa solubilidad de los complejos **2p-2r** en los disolventes deuterados convencionales impidió registrar los espectros de RMN de ^1H de los mismos. Por ello, se optó por probar su reactividad frente a ligandos monodentados o potencialmente bidentados que conducen a derivados ligeramente más solubles que los anteriores.

La Resonancia Magnética Nuclear permite constatar la prevalencia de la entidad diciclometalada tras la reacción del complejo con ligando cloro puente **2p-2r** con la base de Lewis correspondiente. Esto se deduce de la posición más apantallada de la señal del protón imínico en relación con su análoga en los ligandos **p-r**, así como a partir de la multiplicidad e integración de la región aromática.

La característica común a todos estos espectros de RMN de ^1H es la existencia, para todos los derivados (**3p-7r**), de la coordinación de la fosfina al centro metálico. La cuál se confirma por el apantallamiento de la señal del protón H5 adyacente al carbono metalado y el desapantallamiento de $\text{HC}=\text{N}$ con respecto al derivado con ligando puente acetato **1p-1r**. Se observa además, la

variación de multiplicidad debida al acoplamiento heteronuclear protón-fósforo (^1H - ^{31}P) a cuatro enlaces de distancia que presenta la señal del protón imínico y la señal del protón en posición *orto* al carbono metalado, H5. Las constantes de acoplamiento $^4J_{\text{H-P}}$ observadas se asemejan a los valores publicados para otras especies similares.^[311,312]

Tabla 6.13. Desplazamientos químicos seleccionados, en ppm, de los espectros de las diiminas libres y de sus derivados. La multiplicidad de las señales se indica entre paréntesis. Los valores entre paréntesis corresponden con la diferencia de desplazamiento en ppm con respecto a la señal análoga en la diimina libre –valores negativos, apantallamiento–; o con la diferencia –valores positivos, desapantallamiento–con respecto a la señal análoga en el derivado diciclometalado con ligando puente acetato **2x**, siendo **x** = **p**, **q** o **r**. $\Delta\delta = \delta_{\text{complejo}} - \delta_{\text{ligando}}$.

^1H RMN	δ_{H} (H3)	δ_{H} (H5)	δ_{H} (H6)	δ_{H} (HC=N)
p ^a	6,48 (d)	6,56 (dd)	8,10 (d)	8,83 (s)
1p ^b	5,81 (s)	6,02 (s) (-0,54)	-	8,03 (s) (-0,80)
2p ^c	6,11 (s)	6,24 (s) (-0,32)	-	8,22 (s) (-0,61)(+0,19)
3p ^d	5,96 (d)	5,67 (dd) (-0,35)	-	8,52 (d) (-0,31)(+0,49)
4p ^d	6,33 (s)	5,92 (dd) (-0,10)	-	8,53 (d) (-0,30)(+0,50)
5p ^d	6,33 (d)	5,59 (dd) (-0,43)	-	8,50 (d) (-0,33)(+0,47)
6p ^d	6,01 (d)	5,56 (dd) (-0,45)	-	8,43 (d) (-0,40)(+0,40)
7p ^d	6,69 (s)	5,93 (dd) (-0,09)	-	8,47 (d) (-0,36)(+0,44)
q ^a	-	6,76 (d)	7,92 (d)	8,73 (s)
1q ^b	-	5,98 (s)	-	7,93 (s) (-0,80)
3q ^d	-	5,84 (d) (-0,14)	-	8,46 (d) (-0,27)(+0,53)

³¹¹ D. Vázquez-García, A. Fernández, M. López-Torres, A. Rodríguez, N. Gómez-Blanco, C. Viader, J. M. Vila, J. J. Fernández; *J. Organomet. Chem.*, **2011**, 696, 764.

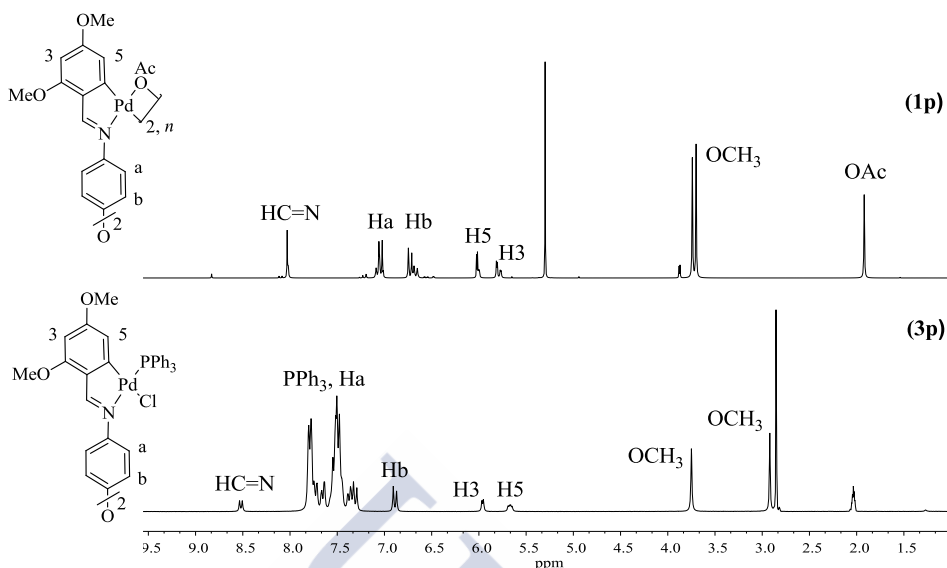
³¹² R. Mosteiro, A. Fernández, M. López-Torres, D. Vázquez-García, L. Naya, J. M. Ortigueira, J. M. Vila, J. J. Fernández; *J. Organomet. Chem.*, **2012**, 720, 30.

(Cont.)	δ_H (H3)	δ_H (H5)	δ_H (H6)	δ_H (HC=N)
4q ^d	-	6,12 (dd) (+0,14)	-	8,62 (d) (-0,11)(+0,69)
5q ^d	-	5,59 (d) (-0,39)	-	8,37 (d) (-0,41)(+0,39)
6q ^d	-	5,85 (d) (-0,13)	-	8,37 (d) (-0,36)(+0,44)
7q ^d	-	6,72 (dd) (+0,74)	-	8,57 (d) (-0,16)(+0,64)
r ^a	6,44 (d)	6,55 (dd)	8,11 (d)	8,80 (s)
1r ^b	5,82 ("s")	5,84 (s)	-	7,94 (s) (-0,86)
3r ^d	6,01 (s)	5,68 (dd) (-0,16)	-	8,48 (d) (-0,32)(+0,54)
4r ^d	5,95 (s)	5,73 (m) (-0,11)	-	8,40 (d) (-0,40)(+0,46)
5r ^d	5,93 (s)	5,61 (d) (-0,23)	-	8,31 (d) (-0,49)(+0,37)
6r ^d	5,59 (s)	5,54 (m) (-0,30)	-	8,48 (d) (-0,32)(+0,54)
7r ^d	5,92 (s)	5,68 (dd) (-0,16)	-	8,37 (d) (-0,43)(+0,43)

^a Espectro de RMN de ¹H registrado en 250 MHz, CDCl₃, 298 K. ^b Espectro de RMN de ¹H registrado en 250 MHz, CD₂Cl₂, 298 K. ^c Espectro de RMN de ¹H registrado en 250 MHz, DMSO-*d*₆, 298 K. ^d Espectro de RMN de ¹H registrado en 400 MHz, acetona-*d*₆, 298 K.

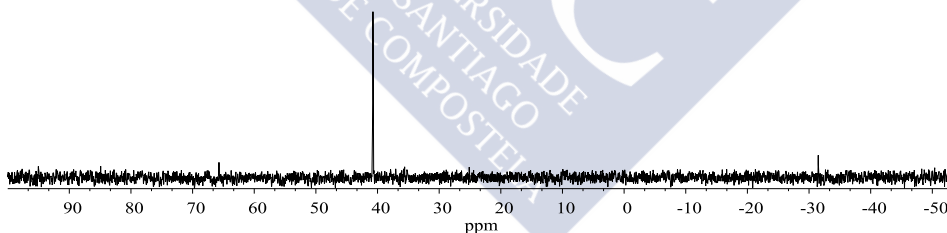
La adición de trifenilfosfina sobre los complejos **2p-2r** permite comprobar que la reacción de ciclometalación tiene lugar. La coordinación de la trifenilfosfina en posición *trans* al nitrógeno provoca un notable efecto apantallante sobre el anillo metalado, el cual es especialmente acusado para el protón aromático en posición *orto* al carbono metalado. El efecto de la anisotropía magnética del sistema π de la fosfina sobre el fenilo metalado (**Capítulo 4, Apartado 4.4.4.3**) queda patente en el **Espectro 6.6**.

El análisis comparativo del espectro de RMN de ¹H de **3p-3r** con el de su precursor puente acetato **1p-1r** permite constatar la obtención del complejo dinuclear *orto*-ciclopaladado con ligando μ -Cl.



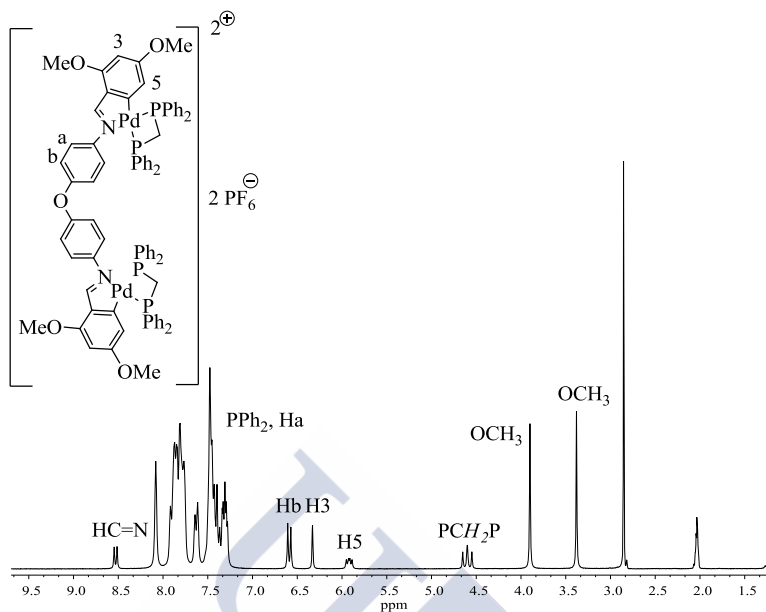
Espectro 6.6. Superposición de espectros de RMN de ^1H de los complejos **1p** y **3p**.

El espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ de los compuestos **3p-3r** corrobora lo observado en el espectro de RMN de protón, presentando una única señal singlete *ca.* 40 ppm, desplazada a campo bajo respecto a la señal de la fosfina libre, lo que indica que el átomo de fósforo se une al metal.



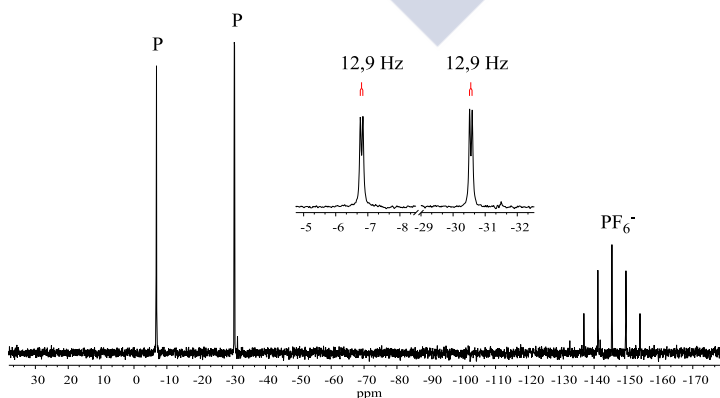
Espectro 6.7. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ del compuesto **3p**.

En cuanto a los derivados **4p-4r**, se puede apreciar la variación de la multiplicidad del protón H5. Este comportamiento es atribuible al acoplamiento del mismo con los dos núcleos de fósforo no equivalentes, lo que ocasiona que la señal para este protón presente una multiplicidad doblete de dobletes *ca.* 5,97 ppm. Asimismo, la señal atribuible a los protones del grupo $\text{P}(\text{CH}_2)\text{P}$ es un doblete de dobletes a 4,40 ppm.



Espectro 6.8. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, acetona- d_6 , 298 K) del complejo **4p**.

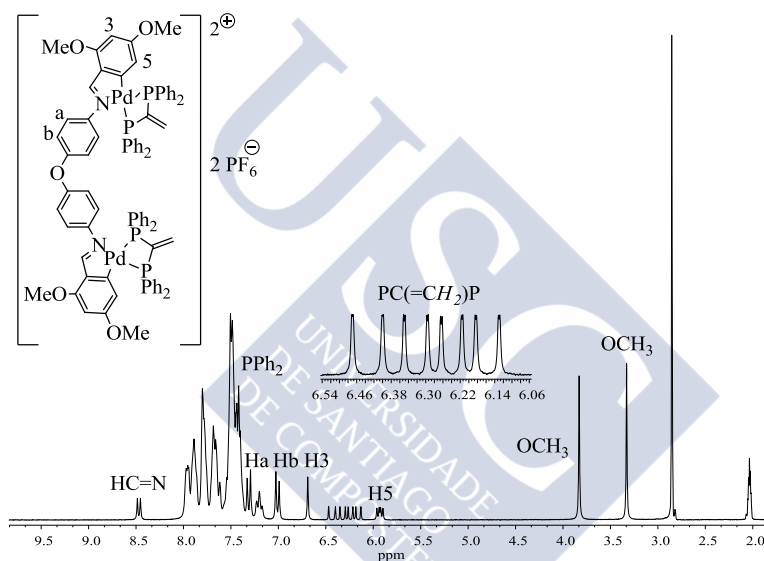
En lo concerniente a los diferentes sustituyentes del grupo fenilo, el espectro de RMN de ^1H del derivado **4p** muestra dos señales singlete asignables a los grupos metoxilo a 3,38 ppm y 3,90 ppm. Por otra parte, el complejo iónico **4q** muestra tres señales para los grupos metoxilo a 3,15, 3,70 y 4,01 ppm destacando el notable apantallamiento que sufre el metoxilo más próximo al carbono metalado por efecto de los anillos fenilo de la fosfina.



Espectro 6.9. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ del compuesto **4p**.

Por lo que respecta a los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ de **4p-4r**, muestran dos señales doblete *ca.* -6,90 ppm y -30,60 ppm, que se atribuyen al núcleo de fósforo en posición *trans* al carbono metalado y al núcleo de fósforo ubicado en *trans* al nitrógeno, respectivamente (**Espectro 6.9**).

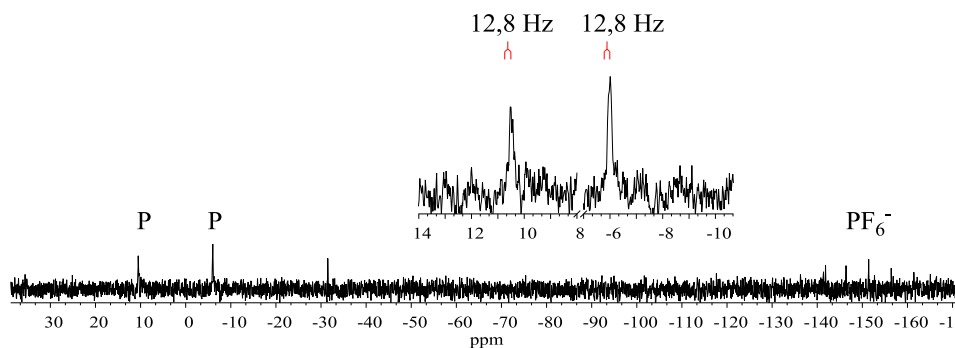
De manera análoga, en los espectros de RMN de ^1H de los complejos iónicos **7p-7r** las señales a campo bajo no presentan cambios significativos. Por otro lado, es de destacar que el ligando vdpp^\dagger presenta, además de las señales de los anillos aromáticos, varias señales debidas a los protones vinílicos acoplados con los núcleos de ^{31}P , por lo que se observan dos grupos de cuatro señales cercanas a 6,30 ppm, que integran por dos protones.



Espectro 6.10. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, $\text{acetona-}d_6$, 298 K) del complejo **7p**.

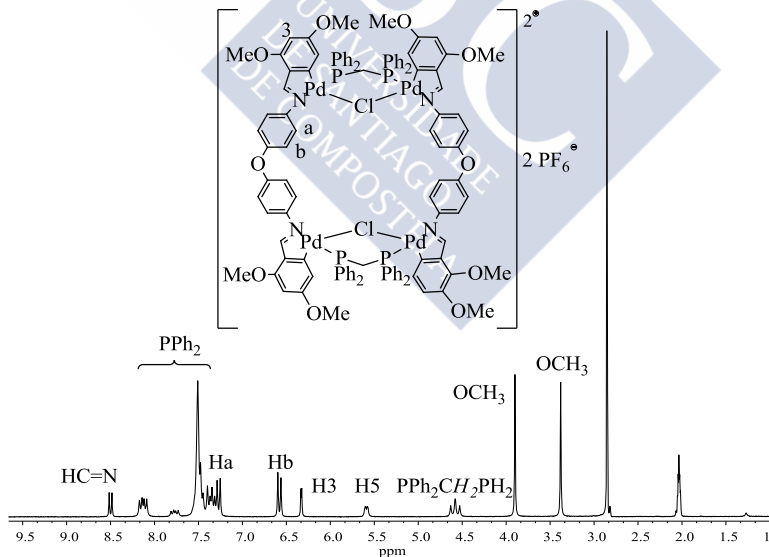
Para los compuestos **7p-7r** en el espectro de RMN de ^{31}P se pueden observar dos señales doblete en torno a 7,50-10,50 y -10-(-6) ppm, que corroboran la presencia de dos núcleos de fósforo no equivalentes. La señal correspondiente al núcleo de ^{31}P *trans* al carbono aromático, es la que se observa a menor δ .

$^\dagger \text{Ph}_2\text{PC}(=\text{CH}_2)\text{PPh}_2$.

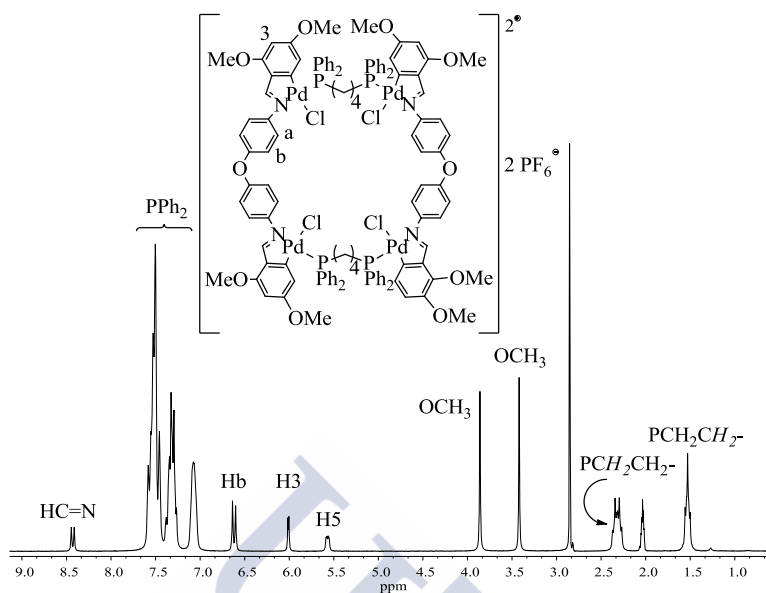


Espectro 6.11. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ del compuesto **7p**.

Los compuestos ciclopaladados, **5p-6r**, dan lugar en el espectro de RMN de ^1H a diferencias significativas únicamente en la zona de campo alto del espectro. De tal forma que los espectros de los compuestos derivados de dppm **5p-5r** muestran un triplete alrededor de 4 ppm; mientras que para los derivados de dppb, **6p-6r**, aparecen dos señales anchas alrededor de 1,70 ppm (PCH_2CH_2-) y 2,3 ppm (PCH_2CH_2-).

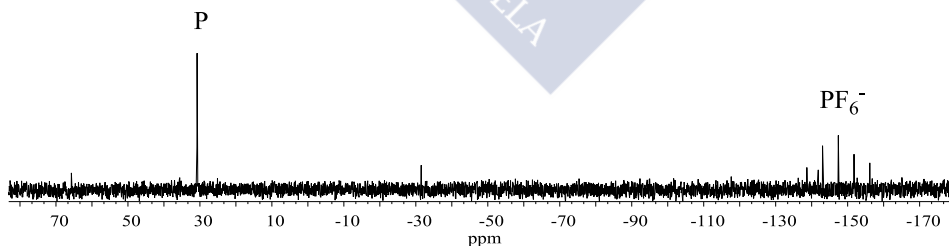


Espectro 6.12. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, acetona- d_6 , 298 K) del complejo **5p**.



Espectro 6.13. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, acetona- d_6 , 298 K) del complejo **6p**.

En los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ se observa una única señal singlete que indica que los cuatro núcleos de ^{31}P son equivalentes. Destaca asimismo el notable desapantallamiento que sufre la señal correspondiente al átomo de fósforo al unirse al centro metálico, en relación con el desplazamiento químico de la difosfina libre, -24,2 y -15,0 ppm, respectivamente.



Espectro 6.14. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ del compuesto **5p**.



CAPÍTULO 7

Compuestos Derivados de Tiosemicarbazonas Bidentadas

7.1 Epígrafe	199
7.1.1 Antecedentes	199
7.1.2 Comportamiento [C,N,S] o [N,S] de los ligandos tiosemicarbazona	202
7.2 Síntesis y caracterización de ligandos tiosemicarbazona de fórmula general $R_1(H)C=N-N(H)-C(=S)-NHR_2$	204
7.2.1 Caracterización de los ligandos tiosemicarbazida s-v	206
7.3 Síntesis y caracterización de los complejos	213
7.3.1 Síntesis de los complejos 1s-1v	214
7.3.2 Caracterización de los compuestos 1s-1v	216
7.3.3 Pautas de coordinación de las tiosemicarbazonas s-v	226
7.4 Reactividad de los complejos frente a ligandos monodentados	228
7.4.1 Preparación de los complejos 2u-3v	229
7.4.2 Caracterización de los complejos 2u-3v	230



Capítulo 7 Compuestos Derivados de Tiosemicarbazonas Bidentadas [N,S]

7.1 Epígrafe

7.1.1 Antecedentes

Las tiosemicarbazonas son un tipo de ligandos sencillos de obtener, que permiten la formación de distintos compuestos metálicos. En su estructura tienen distintos átomos potencialmente donadores lo que permite la formación de diferentes tipos de quelatos. Entre las distintas opciones coordinativas, con sales de paladio^[313,314] se han sintetizado complejos mononucleares^[315] con el ligando actuando como bidentado [N,S] y también compuestos ciclometalados donde el ligando actúa como tridentado^[316] [C,N,S]. Para estos últimos, la tiosemicarbazona debe de tener un anillo aromático en su estructura donde se forme el enlace C-M. Estos compuestos son de naturaleza tetranuclear^[317] en la mayoría de los casos pero existen excepciones^[318].

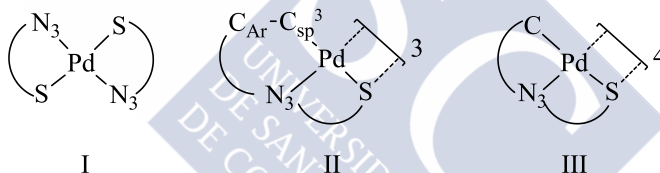


Figura 7.1. Posible nuclearidad de complejos con ligandos tiosemicarbazona: I) Complejo mononuclear;^[315] II) Complejo trinuclear;^[316] III) Complejo tetranuclear.^[317]

Visto el potencial interés por la química de los complejos ciclometalados, el Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Química de la

³¹³ D. Vázquez-García, A. Fernández, M. López-Torres, A. Rodríguez, N. Gómez-Blanco, C. Viader, J. M. Vila, J. J. Fernández; *Organometallics*, **2010**, 29, 3303.

³¹⁴ L. Naya, D. Vázquez-García, A. Fernández, M. López-Torres, I. Marcos, O. A. Lenis, M. T. Pereira, J. M. Vila, J. J. Fernández; *J. Organomet. Chem.*, **2014**, 772-773, 192.

³¹⁵ P. Paul, S. Datta, S. Halder, R. Acharyya, F. Basuli, R. J. Butcher, S.-M. Peng, G.-H. Lee, A. Castiñeiras, M. G. B. Drew, S. Bhattacharya; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2011**, 344, 62.

³¹⁶ L. Adrio, J. M. Antelo, J. J. Fernández, K. K. Hii, M. T. Pereira, J. M. Vila; *J. Organomet. Chem.*, **2009**, 694, 747.

³¹⁷ J. M. Vila, T. Pereira, A. Amoedo, M. Graña, J. Martínez, M. López-Torres, A. Fernández; *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 623, 176.

³¹⁸ A. Amoedo, M. Grana, J. Martinez, T. Pereira, M. Lopez-Torres, A. Fernandez, J. J. Fernandez, J. M. Vila; *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 613.

Universidad de Santiago de Compostela, ha iniciado una línea de investigación que estudia profusamente la ciclometalación de ligandos tiosemicarbazona^[319-326] $R_1R_2C=N-N(H)-C(=S)-NHR_3$ diferentemente sustituidos, en R_1 , R_2 , R_3 y R_4 aportando así una amplia diversidad de propiedades a estos ligandos.

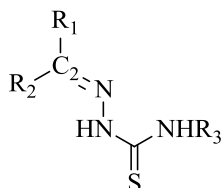


Figura 7.2. Estructura general del ligando tiosemicarbazona.

Como se ha visto existen numerosos estudios derivados de tiosemicarbazonas llevados a cabo por el grupo de investigación, pero en este caso merecen especial mención los estudios de L. A. Adrio en su tesis doctoral, 2006; en la que al tratar de sintetizar compuestos ciclometalados, encontró nuevas estructuras no descritas hasta la fecha. El propósito de este estudio era la ciclometalación de ligandos tiosemicarbazona potencialmente tridentados [C,N,S], donde el átomo de carbono susceptible de ser metalado no formase parte de un anillo fenílico sustituido, caso más habitual en la mayoría de las síntesis llevadas a cabo hasta la fecha, sino que podía tratarse de un carbono perteneciente a un heterociclo como pirrol o tiofeno.

³¹⁹ D. Vázquez-García, A. Fernández, J. J. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, J. M. Ortigueira, J. M. Vila, H. Adams; *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 595, 199.

³²⁰ A. Amoedo, M. Graña, J. Martínez, T. Pereira, M. López-Torres, A. Fernández, J. J. Fernández, J. M. Vila; *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 613.

³²¹ J. M. Vila, E. Gayoso, M. T. Pereira, J. M. Ortigueira, G. Alberdi, M. Mariño, R. Alvarez, A. Fernández; *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 2937.

³²² J. Martínez, L. A. Adrio, J. M. Antelo, M. T. Pereira, J. J. Fernández, J. M. Vila; *Polyhedron*, **2006**, 25, 2848.

³²³ M. Mariño, E. Gayoso, J. M. Antelo, L. A. Adrio, J. J. Fernández, J. M. Vila; *Polyhedron*, **2006**, 25, 1449.

³²⁴ J. M. Antelo, L. Adrio, M. T. Pereira, J. M. Ortigueira, J. J. Fernández, J. M. Vila; *Cryst. Growth Des.*, **2010**, 10, 700.

³²⁵ J. Martínez, M. T. Pereira, J. M. Ortigueira, B. Bermúdez, J. M. Antelo, A. Fernández, J. M. Vila; *Polyhedron*, **2012**, 31, 217.

³²⁶ J. M. Antelo, L. Adrio, B. Bermúdez, J. Martínez, M. T. Pereira, J. M. Ortigueira, M. López-Torres, J. M. Vila; *J. Organomet. Chem.*, **2013**, 740, 83.

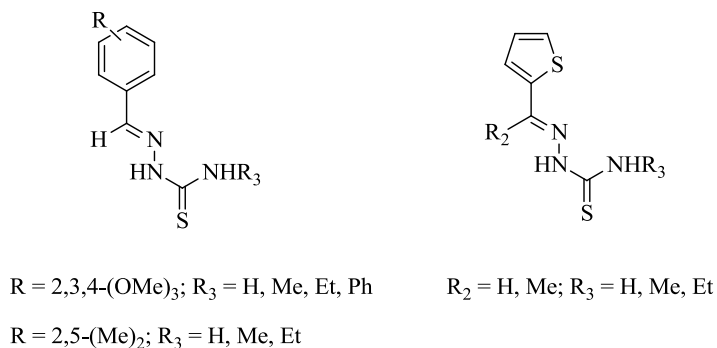


Figura 7.3. Ligandos tiosemicarbazona sintetizados en la tesis doctoral de L. A. Adrio.

Así, los ligandos tiosemicarbazona pueden reaccionar con sales de paladio -Pd(OAc)_2 , $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$, $\text{Li}_2[\text{PdCl}_4]$ y $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$ para dar lugar a especies tetranucleares con un anillo central de ocho miembros, Pd_4S_4 en la mayoría de los casos, y excepcionalmente a un anillo central de seis miembros, Pd_3S_3 ,^[327] **Figura 7.1, II.**

Caracterizaciones posteriores de los complejos obtenidos muestran en algunos casos resultados diferentes a los esperados, llegando a la conclusión de que los compuestos sintetizados no siempre actúan como ligandos tridentados $[\text{C},\text{N},\text{S}]$, formando compuestos ciclometalados; sino que pueden actuar como ligandos bidentados $[\text{N},\text{S}]$ en los que no se forma el enlace C-Pd , y se obtienen compuestos de coordinación del tipo PdL_2 o LPdX_2PdL (**Figura 7.4**).

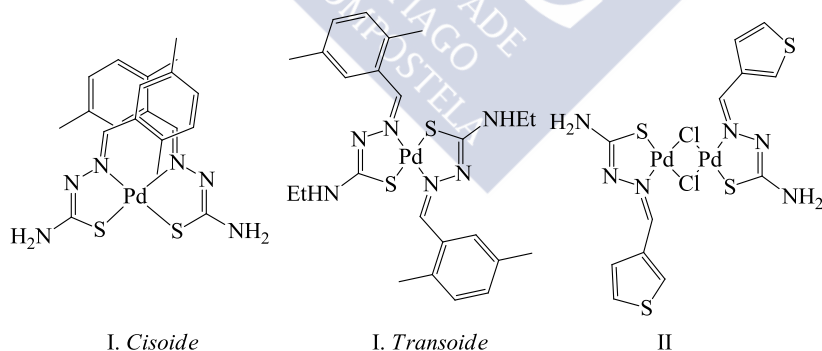


Figura 7.4. Diferentes estructuras para los compuestos de coordinación: *I*) PdL_2 ; *II*) LPdX_2PdL .

³²⁷ L. Adrio, J. M. Antelo, J. J. Fernández, K. K. Hii, M. T. Pereira, J. M. Vila; *J. Organomet. Chem.*, **2009**, 694, 747.

Esta observación supuso un cambio en el entendimiento de este tipo de reacciones; así, estos resultados lejos de ser desfavorables, abrieron desde entonces una nueva línea de investigación fundamentada en la obtención de nuevos compuestos coordinados, debido principalmente a que tras evaluar su actividad catalítica en la reacción de formación de enlaces C–C entre arilos –reacción de Suzuki–, estos complejos mostraron en una mayoría de casos conversiones con rendimientos excelentes en algunas condiciones.

7.1.2 Comportamiento $[C,N,S]$ o $[N,S]$ de los ligandos tiosemicarbazona

Destaca la revisión publicada por T. S. Lobana,^[328] sobre el comportamiento tridentado $[C,N,S]$ o bidentado $[N,S]$ de los ligandos tiosemicarbazona, mostrando importantes puntos de conexión con las investigaciones llevadas a cabo por nuestro grupo.

De este estudio se extraen varias conclusiones acerca de dicho comportamiento. Normalmente, atendiendo al esqueleto los ligandos tiosemicarbazona de fórmula general $R_1R_2C=N-N(H)-C(=S)-NR_3R_4$, éstos se comportan como ligandos tridentados $[C,N,S]$ cuando:

a) Los grupos R_1 del carbono que experimentan la metalación, son normalmente anillos fenilo (con o sin sustituyentes, por ejemplo OMe, F, etc.), furano, tiofeno y anillo piridil. El grupo R_2 es Me o Et y NR_3R_4 pueden ser grupos $-NH_2$, NHR_3 o NR_2- . Hay sólo unos pocos ejemplos en los cuales R_1 es un grupo fenilo sin sustituyentes y R_2 es un átomo de hidrógeno.

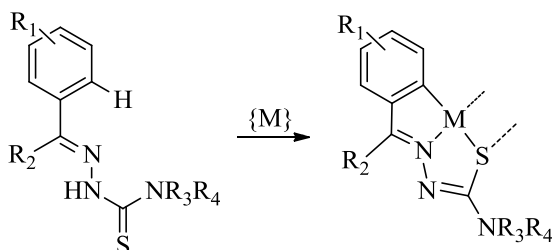
b) Sólo el grupo R_1 forma enlaces M–C, de los grupos R_2 , R_3 y R_4 , sólo R_2 promueve la ciclometalación.

Por otro lado, considerando sólo el anillo aromático R_1 , se logra una clasificación más detallada y pormenorizada acerca de la metalación del mismo en 4 tipos diferentes; cuando,

- i. R_1 tiene uno o dos sustituyentes y R_2 es hidrógeno.
- ii. R_1 no tiene sustituyentes pero R_2 es un metilo, etilo o fenilo.
- iii. R_1 tiene sustituyentes y R_2 es un metilo, etilo o fenilo.
- iv. R_1 y R_2 son hidrógenos.

³²⁸ T. S. Lobana; *RSC Adv.*, **2015**, 5, 37231.

La **Figura 7.5** muestra, en resumen, el proceso de metalación con los distintos sustituyentes R_1 y R_2 .



- i. R_1 = no hidrógeno; R_2 = hidrógeno ii. R_1 = hidrógeno; R_2 = no hidrógeno
 iii. R_1 = no hidrógeno; R_2 = no hidrógeno iv. R_1 = hidrógeno; R_2 = hidrógeno

Figura 7.5. Metalación de los ligandos con las posibles combinaciones de los sustituyentes R_1 y R_2 .

Otras investigaciones también han demostrado que existen otros factores no estructurales que condicionan el comportamiento $[N,S]$ o $[C,N,S]$ de estos ligandos; *a)* la estequiometría de la reacción y *b)* las condiciones de reacción.

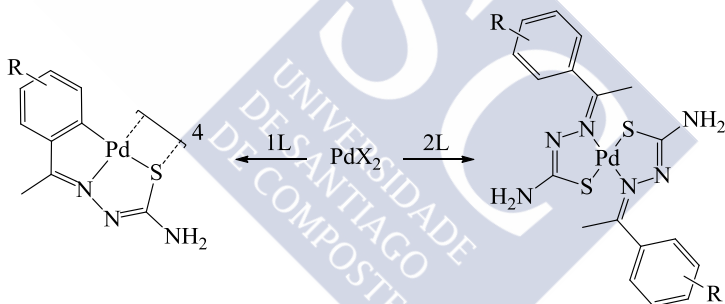


Figura 7.6. Efecto de la estequiometría sobre el comportamiento $[N,S]$ o $[C,N,S]$.^[329]

a) Se ha demostrado que la estequiometría de la reacción afecta al producto obtenido. Así, si se añade un único equivalente de ligando por equivalente de sal metálica de Pd(II) se favorece la formación del compuesto ciclometalado; mientras que, si se añaden dos equivalentes de ligando se forma el quelato PdL_2 (**Figura 7.6**).

³²⁹ P. J. Frieiro; *Tesis Doctoral*, Universidad de Santiago de Compostela, **2015**, 149.

b) Las condiciones de reacción son determinantes a la hora de obtener un compuesto ciclometalado o de coordinación. Así, el empleo de diferentes sales de paladio $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$, $\text{Li}_2[\text{PdCl}_4]$ y $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$ –, la necesidad de añadir una base o el simple hecho de aumentar la temperatura de reacción, son factores que determinan la obtención de una estructura u otra.

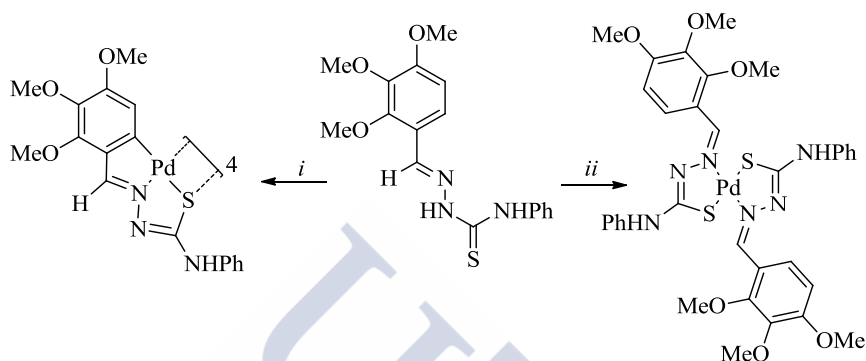


Figura 7.7. Efecto de las condiciones de reacciones de reacción sobre el comportamiento $[N,S]$ o $[C,N,S]$ del ligando tiosemicarbazona. Condiciones de reacción: *i)* $\text{Li}_2[\text{PdCl}_4]$ y NaOAc en MeOH o $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ en CH_3COOH . *ii)* $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ en $\text{EtOH}:\text{H}_2\text{O}$.

Esta clase de compuestos –como ya se comentó en el apartado **7.1.1**–, ha presentado buenos resultados en ensayos catalíticos para la reacción de Suzuki. A raíz de estos resultados en este capítulo se pretende por un lado optimizar las condiciones para las reacciones de acoplamiento C-C con estos compuestos como catalizadores, y de cara a una posible futura aplicación industrial desarrollar una metodología que permita la síntesis de estos compuestos a gran escala. Los resultados referentes a la catálisis, se muestran en el **Capítulo 8**.

7.2 Síntesis y caracterización de ligandos tiosemicarbazona de fórmula general $\text{R}_1\text{C}(\text{H})=\text{N}-\text{N}(\text{H})-\text{C}(=\text{S})-\text{NHR}_2$

En este apartado se describe la obtención de las especies orgánicas que darán origen a los complejos metálicos.

Se incluyen ligandos derivados de tiosemicarbazonas que puedan actuar como ligandos bidentados $[N,S]$. Estos ligandos tienen la posibilidad de formar anillos quelato de cinco miembros.

La obtención de los ligandos tiosemicarbazona **s**, **t**, **u** y **v** se ha realizado mediante condensación entre el aldehído –2,3,4-trimetoxibenzaldehído (**s**); 2,5–dimetilbenzaldehído (**t**) y 2-tiofencarboxialdehído (**u** y **v**)– y las tiosemicarbazidas correspondientes –4-fenil-3-tiosemicarbazida (**s**); 4–etil-3–tiosemicarbazida (**t** y **v**) y 4-metil-3-tiosemicarbazida (**u**)–. La reacción de condensación para estos tres ligandos se muestra en la **Figura 7.8**.

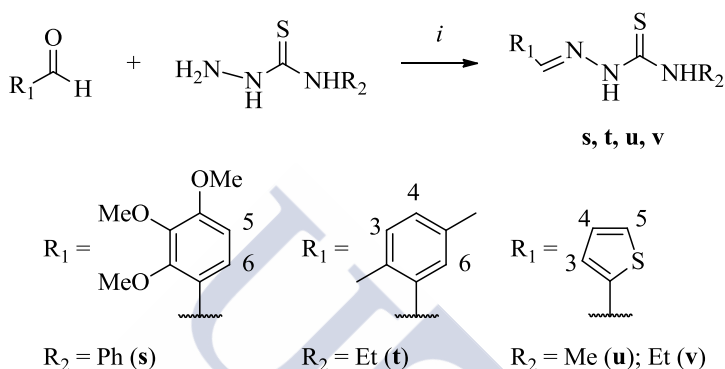


Figura 7.8. Esquema general de la síntesis de los ligandos **s-v**. Condiciones de reacción: i) HCl(aq):H₂O, T. amb., 4 h (**s-v**).

Los compuestos anteriores se obtienen de forma similar, por lo que, a continuación se describe, a modo de ejemplo, únicamente la síntesis del ligando **s**.

En un matraz Erlenmeyer de 100 mL se prepara una suspensión de 4-fenil-3-tiosemicarbazida (0,3 g; 1,79 mmol) en 40 cm³ de agua. A dicha suspensión se le añaden 0,6 cm³ de ácido clorhídrico (37 % de pureza) hasta la total disolución de la tiosemicarbazida. Sobre dicha disolución se añade la cantidad correspondiente de 2,3,4-trimetoxibenzaldehído (0,35 g; 1,78 mmol), y la mezcla resultante se agita a temperatura ambiente durante 4 horas. El sólido amarillo que se forma se separa por filtración, se lava con abundante agua y se seca a vacío.

(**s**) Rendimiento 88 %. C₁₇H₁₉N₃O₃S (345,42). Análisis CHNS: teórico, C, 59,1; H, 5,5; N, 12,2; S, 9,3; experimental, C, 59,1; H, 5,5; N, 12,2; S, 9,2. IR (KBr, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1595 (C=N), 817 (C=S), 3287, 3329 (N-H). ¹H RMN (250 MHz, CDCl₃, 298 K): δ_{H} (ppm): 3,89-3,94 (3s, 9H, OCH₃); 6,75 (d, 1H, H5, ³J(H5H6) = 8,8 Hz); 7,23 (t, 1H, NHPh-para); 7,39 (t 2H, NHPh-meta); 7,60 (d, 1H, H6, ³J(H5H6) = 8,8 Hz); 7,67 (d, 2H, NHPh-orto); 8,10 (s, 1H, HC=N); 9,01 (s, 1H, NH); 9,18 (s, 1H, NHPh).

Tabla 7.1. Cantidades de reactivos empleadas en la síntesis de los ligandos **t-v**.

Compuesto	Tiosemicarbazida			Aldehído		
		g	mmol		g	mmol
s	4-Fenil	0,3	1,79	2,3,4-(OMe) ₃	0,35	1,78
t	4-Etil	0,3	2,52	2,5-(Me) ₂	0,34	2,53
u	4-Metil	0,3	2,85	Tiofeno	0,32	2,85
v	4-Etil	0,3	2,52	Tiofeno	0,28	2,49

(**t**) Sólido amarillo. Rendimiento 98 %. C₁₂H₁₇N₃S (235,35). Análisis CHNS: teórico, C, 61,2; H, 7,3; N, 17,8; S, 13,6; experimental, C, 61,3; H, 7,3; N, 17,7; S, 13,6. IR (KBr, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1586 (C=N), 806 (C=S), 3155, 3331 (N-H). ¹H RMN (250 MHz, DMSO-*d*₆, 298 K): δ_{H} (ppm): 1,20 (t, 3H, NHCH₂CH₃, ³*J*(CH₂CH₃) = 7,3 Hz); 2,31, 2,42 (2s, 6H, CH₃); 3,70 (dc, 2H, NHCH₂CH₃, ³*J*(CH₂CH₃) = 7,3 Hz; ³*J*(NHCH₂) = 5,5 Hz); 7,10 (s, 2H, H3 y H4); 7,83 (s, 1H, HC=N); 8,40 (s, 1H, H6); 8,42 (t, 1H, NHCH₂CH₃, ³*J*(NHCH₂) = 5,5 Hz); 11,31 (sa, 1H, NH).

(**u**) Sólido ocre. Rendimiento 86 %. C₇H₉N₃S₂ (199,30). Análisis CHNS: teórico, C, 42,2; H, 4,5; N, 21,1; S, 32,2; experimental, C, 42,4; H, 4,6; N, 21,0; S, 32,0 IR (KBr, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1593 (C=N), 822 (C=S), 3173, 3341 (N-H). ¹H RMN (250 MHz, CDCl₃, 298 K): δ_{H} (ppm): 3,23 (d, 3H, NHCH₃, ³*J*(NHCH₃) = 4,7 Hz); 7,01 (dd, 1H, H4, ³*J*(H4H3) = 3,7 Hz; ³*J*(H4H5) = 5,1 Hz); 7,32 (d, 1H, H3, ³*J*(H3H4) = 3,7 Hz); 7,40 (d, 1H, H5, ³*J*(H5H4) = 5,1 Hz); 7,90 (s, 1H, HC=N); 9,60 (a, 1H, NH).

(**v**) Sólido amarillo. Rendimiento 68 %. C₈H₁₁N₃S₂ (213,32). Análisis CHNS: teórico, C, 45,0; H, 5,2; N, 19,7; S, 30,1; experimental, C, 45,1; H, 5,2; N, 19,6; S, 30,0. IR (KBr, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1595 (C=N), 809 (C=S), 3163, 3326 (N-H). ¹H RMN (250 MHz, DMSO-*d*₆, 298 K): δ_{H} (ppm): 1,13 (t, 3H, NHCH₂CH₃, ³*J*(CH₂CH₃) = 7,3 Hz); 3,55 (dc, 2H, NHCH₂CH₃, ³*J*(CH₂CH₃) = 7,3 Hz; ³*J*(NHCH₂) = 5,5 Hz); 7,11 (dd, 1H, H4, ³*J*(H4H3) = 3,7 Hz; ³*J*(H4H5) = 5,1 Hz); 7,42 (d, 1H, H3, ³*J*(H3H4) = 3,7 Hz); 7,63 (d, 1H, H5, ³*J*(H5H4) = 5,1 Hz); 8,13 (t, 1H, NHCH₂CH₃, ³*J*(NHCH₂) = 5,5 Hz); 8,22 (s, 1H, HC=N); 11,38 (s, 1H, NH).

7.2.1 Caracterización de los ligandos tiosemicarbazida **s-v**

Una vez obtenidos los ligandos **s-v** se procede a su caracterización utilizando las técnicas habituales, tanto para estado sólido como en disolución: análisis elemental, espectroscopia infrarroja y Resonancia Magnética Nuclear. Cabe destacar que la estructura molecular de los ligandos ya está descrita en la bibliografía.^[330]

³³⁰ L. Adrio, *Tesis Doctoral*, Universidad de Santiago de Compostela, 2006.

7.2.1.1 Análisis Elemental

Los porcentajes de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre para los ligandos **s**, **t**, **u** y **v** se ajustan a los valores esperados para las fórmulas moleculares propuestas.

7.2.1.2 Espectroscopia Infrarroja

Los espectros de infrarrojo de los ligandos **s-v** se realizaron en pastillas de KBr. En la **Tabla 7.2** se recogen los datos relativos a las vibraciones más significativas. La asignación de dichas bandas se realiza con la bibliografía consultada.^[331,332]

La ausencia de la banda característica del grupo carbonilo del aldehído precursor, alrededor de 1700 cm^{-1} , así como la aparición de una nueva banda correspondiente con la vibración de tensión del grupo imino *ca.* 1595 cm^{-1} , confirman la formación de dicho enlace. Además cabe destacar la aparición de dos bandas en el intervalo $3000\text{-}3550\text{ cm}^{-1}$ asignables a la vibración de tensión de los grupos NNH –hidrazínico– y NHR –tioamídico–. Por otro lado, los espectros de infrarrojo de los ligandos **s-v**, revelan una banda intensa y estrecha en la región entre $805\text{-}830\text{ cm}^{-1}$ atribuible a la vibración de tensión del grupo tiona.

Tabla 7.2. $\bar{\nu}$ seleccionados en cm^{-1} de los espectros de infrarrojo de los ligandos **s-v**.

	$\nu(\text{HC}=\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{S})$	$\nu(\text{N}-\text{H})$
s ^a	1595	817	3287; 3329
t ^a	1586	806	3155; 3331
u ^a	1593	822	3171; 3341
v ^a	1595	809	3163; 3326

^a Espectro de IR registrado en pastilla de KBr.

Las variaciones en estas bandas en los complejos metálicos confirmarán si se ha producido y de qué forma la coordinación del ligando al átomo metálico.

³³¹ D. M. Wiles, T. Suprunchuk; *Can. J. Chem.*, **1969**, 47, 1087.

³³² K. Nakamoto; *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, New York, **1997**.

7.2.1.3 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear

Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear de las tiosemicarbazonas de fórmula general $R_1C(H)=N-N(H)-C(=S)-NR_2R_3$, realizados en $CDCl_3$ y $DMSO-d_6$, han confirmado la obtención y pureza de los ligandos **s-v**.

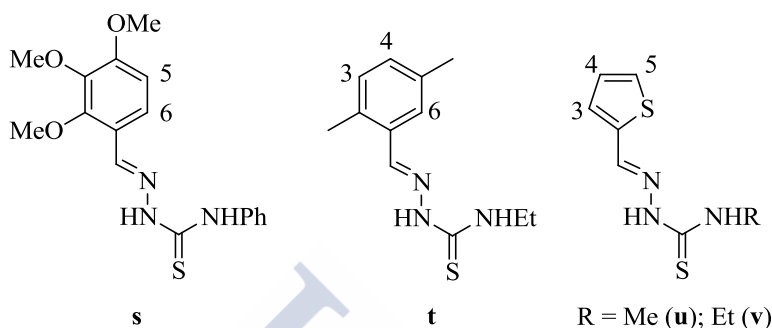


Figura 7.9. Ligandos tiosemicarbazona **s-v**. Numeración de átomos.

En la **Tabla 7.3** se recogen los desplazamientos químicos de RMN de 1H de los ligandos **s-v**. El rasgo más destacable de los espectros de RMN de 1H , es la existencia de un singlete en torno a 9-11 ppm debido al protón hidrazínico $-NNH-$. Una señal singlete en torno a 8 ppm es debida al protón imínico, $HC=N$. Si comparamos estos datos con los obtenidos para las bases de Schiff, **Capítulo 5** y **Capítulo 6**, se puede observar que el protón imínico en las tiosemicarbazonas resuena a frecuencias más bajas. Este ligero apantallamiento puede ser atribuible al menor carácter electroatractor de la tiosemicarbazida.

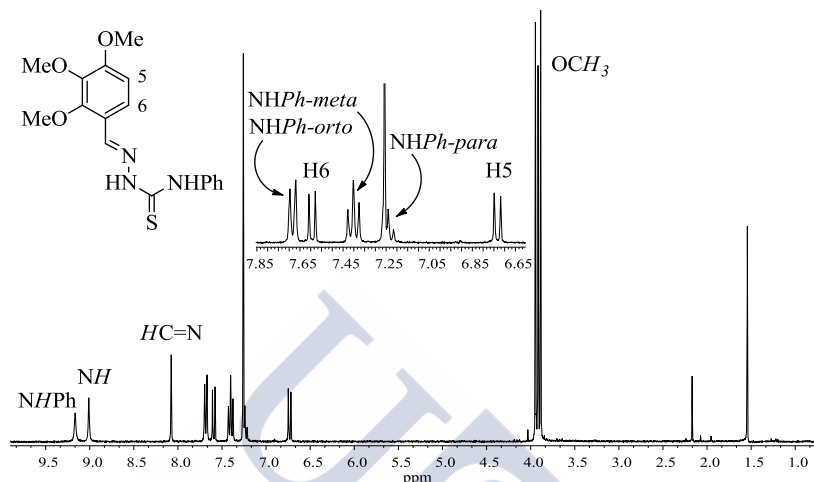
Tabla 7.3. Desplazamientos químicos seleccionados de los espectros de RMN de 1H , en ppm, para las tiosemicarbazonas **s-v**. La multiplicidad de la señal se indica entre paréntesis.

1H RMN	$\delta_H(H3)$	$\delta_H(H4)$	$\delta_H(H5)$	$\delta_H(H6)$	$\delta_H(HC=N)$	$\delta_H(NHR)$	$\delta_H(NH)$
s ^a	-	-	6,75(d)	7,60(d)	8,10(s)	9,18(s)	9,01(s)
t ^b	7,10(s)	7,10(s)	-	8,40(s)	7,83(s)	8,42(t)	11,31(sa)
u ^a	7,32(d)	7,01(dd)	7,40(d)	-	7,90(s)	-	9,60(a)
v ^b	7,42(d)	7,11(dd)	7,63(d)	-	8,22(s)	8,13(t)	11,38(s)

^a Espectro de RMN de 1H registrado en 250 MHz, $CDCl_3$, 298 K. ^b Espectro de RMN de 1H registrado en 250 MHz, $DMSO-d_6$, 298 K.

La distinta señal del grupo tioamídico $-NHR-$ aparece en el intervalo de 8-9 ppm como una señal singlete –para **s**–, mientras que para los ligandos **t** y **v**

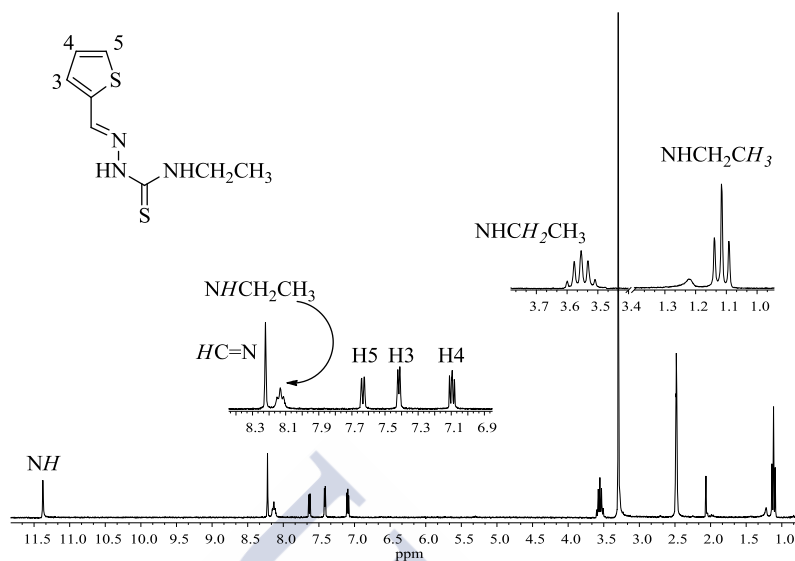
se observa un triplete ancho por acoplamiento de este protón con el grupo etilo. En el caso del ligando **u**, esta señal no se ha podido asignar.



Espectro 7.1. Espectro de RMN de ^1H (250 MHz, CDCl_3 , 298 K) del ligando **s**.

Así mismo, en el espectro se observan en la zona aromática las señales del grupo NHPh –para **s**– y una señal doblete de cuartetos a 3,7 ppm que integra por dos protones y que corresponde a los protones del grupo CH_2 del sustituyente etilo en los ligandos **t** y **v**.

Las asignaciones se recogen en la **Tabla 7.3**. Puede verse que para los ligandos **u** y **v** derivados de tiofeno, las señales correspondientes a los protones H5 y H3 del anillo aparecen como dos dobletes en torno a 7,4 y 7,3 ppm, respectivamente. En ambos espectros también está presente la señal correspondiente al protón H4 que se asigna al doblete de dobletes *ca.* 7 ppm. En lo concerniente a la caracterización del ligando **s** las señales correspondientes a los protones H5 y H6 aparecen como dos dobletes a 6,7 y 7,6 ppm, respectivamente. Por otro lado, en el ligando **t**, el protón H6 resuena a frecuencias más altas que los protones aromáticos H3 y H4, de acuerdo con el efecto desapantallante que ejerce el grupo $\text{HC}=\text{N}$.



Espectro 7.2. Espectro de RMN de ^1H (250 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 298 K) del ligando **v**.

7.2.1.4 Difracción de Rayos X

Por recrystalización del ligando **v** en $\text{DMSO}-d_6$ se obtuvieron cristales válidos para su estudio por difracción de Rayos X de monocristal. La estructura cristalina de **v** se representa en la **Figura 7.10**. En la **Tabla 7.6** se muestran los principales datos cristalográficos del ligando, mientras que las distancias y ángulos de enlace más características se recogen en la **Tabla 7.5**.

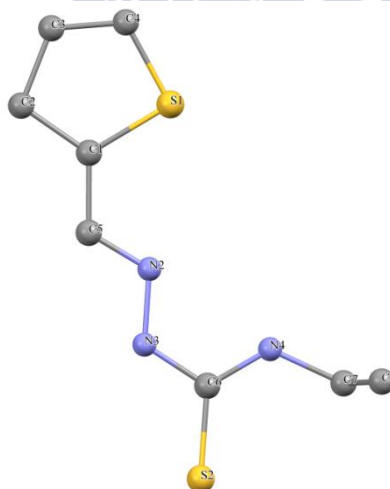


Figura 7.10. Estructura cristalina del ligando **v**.

La unidad asimétrica está constituida por una molécula de ligando **v** que se repite cuatro veces en la celdilla monoclinica con grupo espacial $P2_1/c$. El ligando tiosemicarbazona adopta una disposición *E* con respecto al enlace imino. El confórmero se encuentra estabilizado por enlaces de hidrógeno intermoleculares.

Tabla 7.4. Distancias (en Å) y ángulos (en °) correspondientes a los enlaces de hidrógeno intermoleculares presentes en la red cristalina del ligando **v**. D = Dador y A = Aceptor.

Dador-H...Aceptor	d_{D-H}	$d_{H...A}$	$d_{D...A}$	$\alpha_{D-H...A}$
N3-H10...S2	0,88	2,57	3,40	146,6
C5-H5...S2	0,95	2,92	3,75	159,0

Los enlaces de hidrógeno intermoleculares se establecen entre el grupo NNH hidrazínico y el grupo HC=N imínico de un ligando y el átomo de azufre de otra molécula vecina. Así, la resolución de la estructura cristalina del complejo **v** ha puesto de manifiesto la existencia de enlaces de hidrógeno intermoleculares de naturaleza N3-H10...S2 y C5-H5...S2, cuyos parámetros se recogen en la **Tabla 7.4**.

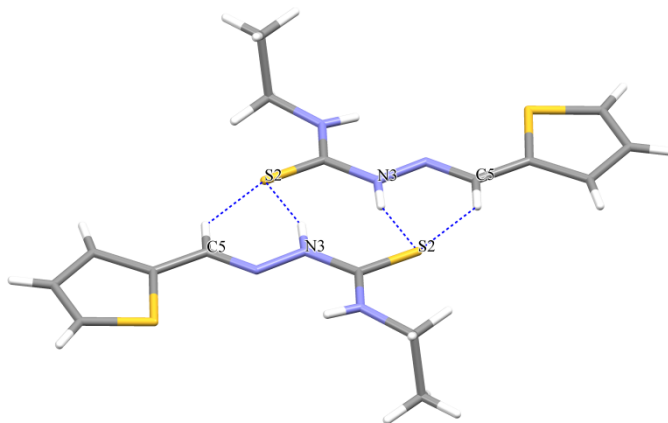


Figura 7.11. Interacciones intermoleculares.

El valor encontrado para la longitud del enlace imínico C5-N2 (1,281 Å) concuerda con la distancia habitual en enlaces de este tipo y está en consonancia con el carácter de doble enlace del mismo. La deslocalización de carga a través del sistema da lugar a un cierto carácter doble en los enlaces N2-N3 (1,369 Å),

por lo que posee un valor ligeramente inferior a los correspondientes a enlaces sencillos N-N (1,420 Å).^[333]

En el caso de los grupos tiourea las distancias de enlace N3-C6 y C6-N4 son del orden del valor esperado para enlaces C-N (1,350 Å); mientras que los enlaces C6-S2 (1,694 Å) también poseen distancias habituales en enlaces C=S tiourea (1,681 Å).^[333]

Tabla 7.5. Principales distancias (Å) y ángulos de enlace (°) del ligando tiosemicarbazona **v**.

Distancias de enlace (Å)					
N2-C5	1,281(5)	C6-N3	1,355(4)	C3-C4	1,351(5)
N2-N3	1,369(4)	C6-S2	1,694(3)	C1-C2	1,498(4)
C5-C1	1,443(5)	N4-C7	1,462(4)	C1-S1	1,709(3)
C6-N4	1,323(4)	C3-C2	1,499(4)	C4-S1	1,687(4)
Ángulos de enlace (°)					
C5-N2-N3	116,6(3)	N3-C6-S2	118,9(3)	C4-C3-C2	115,9(3)
N2-C5-C1	120,4(3)	C2-C1-C5	124,5(3)	S1-C1-C2	114,4(2)
C6-N3-N2	119,3(3)	S1-C1-C5	121,0(3)	C4-S1-C1	92,23(17)
N4-C6-S2	124,6(3)	C6-N4-C7	124,8(3)	C1-C2-C3	103,4(3)

La disposición planar del ligando tiosemicarbazona se ve reflejada en los valores de los ángulos de enlace en los que participa el grupo imino C5-N2-N3 y N2-C5-C1, así como el grupo tioamídico N4-C6-N3, ya que están próximos al valor teórico de 120° para átomos con hibridación sp². La planaridad del sistema también se manifiesta en el valor de los ángulos C6-N3-N2 y C6-N4-C7, con valores entre 119° y 125°, algo superiores a los esperados para átomos de nitrógeno con hibridación sp³.

Es importante señalar que en el ligando **v**, el átomo de nitrógeno imínico N2 y el átomo de azufre tioamídico S2, se encuentran en posición *trans*. La formación de los complejos metálicos derivados de este tipo de ligando implicará, por lo tanto, un cambio conformacional que permita la coordinación del átomo metálico a través del sistema dador [N,S].

³³³ F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1987**, S1.

Tabla 7.6. Datos cristalográficos de la estructura cristalina del ligando **v**.

Fórmula empírica	$C_{60}H_{46}Cl_6N_2O_8P_2Pd_2S_2$
Masa molecular ($g \cdot mol^{-1}$)	1474,57
Temperatura (K)	293(2)
Longitud de onda (Å)	0,71069
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/c$
Dimensiones de la celda unidad	
a (Å)	10,334(5)
b (Å)	27,892(5)
c (Å)	10,631(5)
α (°)	90,000(5)
β (°)	106,226(5)
γ (°)	90,000(5)
Volumen (Å ³)	2942(2)
Z	2
Densidad calculada ($Mg \cdot m^{-3}$)	1,664
Coefficiente de absorción (mm^{-1})	1,067
F_{000}	2434
Tamaño del cristal (mm^3)	0,20 x 0,19 x 0,18
Rango de θ (°)	1,46 a 30,51
Intervalo de índices de Miller	$-14 < h < 14, -39 < k < 39, -15 < l < 15$
Reflexiones medidas	110883
Reflexiones independientes	8982 [$R_{int} = 0,0334$]
Datos / restricciones/ parámetros	8982 / 0 / 370
Calidad del ajuste sobre F^2	1,044
Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	$R_I = 0,0350, wR_2 = 0,0830$
Índices R (todos los datos)	$R_I = 0,0402, wR_2 = 0,0862$

7.3 Síntesis y caracterización de los complejos

En este apartado, se presenta la síntesis y caracterización de los complejos obtenidos a partir de los ligandos tiosemicarbazona **s-v**. Se obtienen dos tipos de complejos, mononucleares (**1s-1t**) o dinucleares (**1u-1v**), dependiendo de las condiciones de la síntesis. Así, los complejos mononucleares se obtienen empleando una relación molar entre el $K_2[PdCl_4]$ y el ligando de 1:2 —en estos complejos dos entidades de ligando actúan como quelato $[N,S]$ en torno a un

único átomo de Pd(II)–, mientras que, cuando la estequiometría es 1:1, se obtienen complejos dinucleares donde los ligandos actúan como quelatos $[N,S]$ entre dos centros metálicos unidos por ligandos cloro puente.

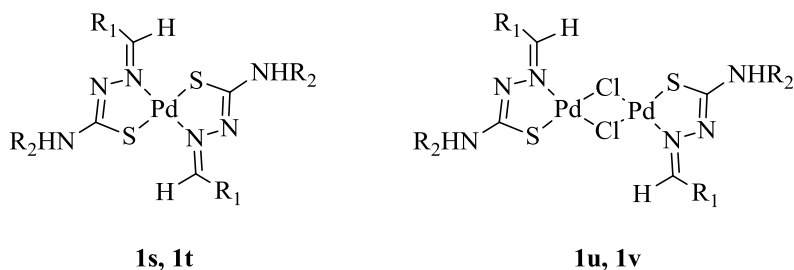


Figura 7.12. Formas mononuclear (I) y dinuclear (II) que se pueden obtener variando la estequiometría de la reacción en la síntesis de los complejos.

7.3.1 Síntesis de los complejos 1s-1v

La reacción de los ligandos **s-v** con $K_2[PdCl_4]$ en etanol, da lugar a los complejos monoméricos **1s** y **1t** –en proporción sal metálica:ligando, 1:2–; o a los complejos **1u** y **1v** –en proporción sal metálica:ligando, 1:1–.

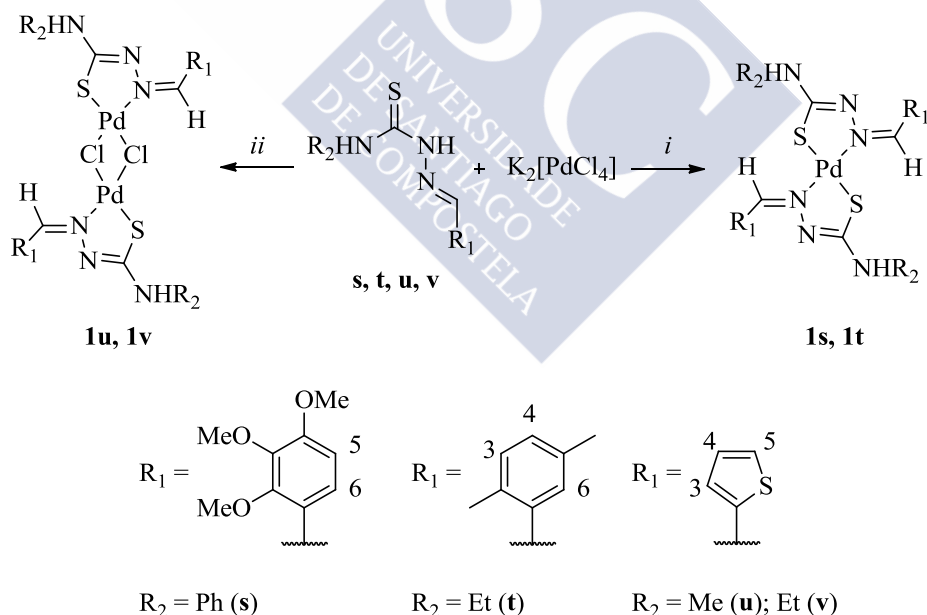


Figura 7.13. Esquema de síntesis de los compuestos derivados de los ligandos **s-v**. Condiciones de reacción: *i*) $K_2[PdCl_4]$ en relación molar $K_2[PdCl_4]$: tiosemicarbazona 1:2, EtOH:H₂O, T. amb., 24 h. *ii*) $K_2[PdCl_4]$ en relación molar $K_2[PdCl_4]$: tiosemicarbazona 2:2, EtOH:H₂O, T. amb., 24 h.

En la **Tabla 7.7** se recogen las condiciones experimentales utilizadas en la síntesis de los complejos. La obtención de los cuatro compuestos es similar, por lo que, a continuación se describe únicamente, a modo de ejemplo, la síntesis del complejo **1s**.

En un balón de 100 mL se prepara una disolución de $K_2[PdCl_4]$ (0,10 g; 0,31 mmol) en 6 cm³ de agua. A dicha disolución se le añaden 40 cm³ de etanol hasta obtener una suspensión del complejo de paladio. Sobre dicha suspensión se añade la cantidad correspondiente del ligando tiosemicarbazona **s** (10 % exceso, 0,64 mmol) y se agita la mezcla resultante durante 24 horas. El sólido que se forma se separa por filtración, se lava con etanol absoluto y se seca a vacío obteniéndose un sólido naranja que se caracteriza como **1s**.

(**1s**) Rendimiento 83 %. $C_{34}H_{36}N_6O_6PdS_2$ (795,24). Análisis CHNS: teórico, C, 51,3; H, 4,6; N, 10,4; S, 8,1; experimental, C, 51,5; H, 4,7; N, 10,2; S, 8,0. IR (KBr, $\bar{\nu}/cm^{-1}$): 1578 (C=N), 3325 (N-H). 1H RMN (250 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ_H (ppm): 3,76-3,88 (3s, 18H, OCH_3); 6,54 (d, 2H, H5, $^3J(H5H6) = 9,1$ Hz); 6,72 (s, 2H, $NHPh$); 7,06 (t, 2H, $NHPh$ -para); 7,26 (dd, 4H, $NHPh$ -meta); 7,45 (d, 4H, $NHPh$ -orto); 8,01 (s, 2H, $HC=N$); 8,44 (d, 2H, H6, $^3J(H5H6) = 9,1$ Hz).

Tabla 7.7. Cantidades empleadas de cada reactivo y estequiometría de reacción.

Compuesto		Ligando		$K_2[PdCl_4]$	
		g	mmol	g	mmol
1s	s	0,221	0,64	0,10	0,31
1t	t	0,150	0,64	0,10	0,31
1u	u	0,067	0,34	0,10	0,31
1v	v	0,072	0,34	0,10	0,31

(**1t**) Sólido naranja. Rendimiento 47 %. $C_{24}H_{32}N_6PdS_2$ (575,10). Análisis CHNS: teórico, C, 50,1; H, 5,6; N, 14,6; S, 11,2; experimental, C, 50,2; H, 5,6; N, 14,5; S, 11,3. IR (KBr, $\bar{\nu}/cm^{-1}$): 1564 (C=N), 3423 (N-H). 1H RMN (250 MHz, $DMSO-d_6$, 298 K): δ_H (ppm): 1,09 (t, 3H, $NHCH_2CH_3$, $^3J(CH_2CH_3) = 7,1$ Hz); 2,23, 2,32 (2s, 3H, CH_3); 3,16 (dc, 2H, CH_2CH_3 , $^3J(NHCH_2CH_3) = 7,1$ Hz; $^3J(NHCH_2) = 5,5$ Hz); 7,13 (s, 2H, H3 y H4); 7,72 (a, 1H, $NHCH_2CH_3$); 8,35 (s, 1H, H6); 8,52 (s, 1H, $HC=N$).

(**1u**) Sólido marrón. Rendimiento 81 %. $C_{14}H_{16}Cl_2N_6Pd_2S_4$ (680,32). Análisis CHNS: teórico, C, 24,7; H, 2,4; N, 12,4; S, 18,9; experimental, C, 24,6; H, 2,4; N, 12,5; S, 19,0. IR (KBr, $\bar{\nu}/cm^{-1}$): 1561 (C=N), 3378 (N-H). IR (Nujol, $\bar{\nu}/cm^{-1}$): 302 ($Pd-Cl_p$ trans-S), 326 ($Pd-Cl_p$ trans-N). 1H RMN (250 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ_H (ppm): 3,11 (d, 3H, $NHCH_3$, $^3J(NHCH_3) = 5,0$ Hz); 5,00 (sa,

1H, NHCH₃); 7,11 (dd, 1H, H4, $^3J(\text{H4H3}) = 3,7 \text{ Hz}$; $^3J(\text{H4H5}) = 5,1 \text{ Hz}$); 7,40 (d, 1H, H3, $^3J(\text{H3H4}) = 3,7 \text{ Hz}$); 7,60 (d, 1H, H5, $^3J(\text{H5H4}) = 5,1 \text{ Hz}$); 7,84 (s, 1H, HC=N).

(**1v**) Sólido naranja. Rendimiento 59 %. C₁₆H₂₀Cl₂N₆Pd₂S₄ (708,38). Análisis CHNS: teórico, C, 27,1; H, 2,8; N, 11,9; S, 18,1; experimental, C, 27,2; H, 2,8; N, 11,8; S, 18,1. IR (KBr, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1558 (C=N), 3299 (N-H). IR (Nujol, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 300 (Pd-Cl_p *trans*-S), 317 (Pd-Cl_p *trans*-N). ¹H RMN (400 MHz, DMSO-*d*₆, 298 K): δ_{H} (ppm): 1,13 (t, 3H, NHCH₂CH₃, $^3J(\text{CH}_2\text{CH}_3) = 7,3 \text{ Hz}$); 3,46 (dc, 2H, NHCH₂CH₃, $^3J(\text{CH}_2\text{CH}_3) = 7,3 \text{ Hz}$; $^3J(\text{NHCH}_2) = 5,5 \text{ Hz}$); 7,19 (dd, 1H, H4, $^3J(\text{H4H3}) = 3,7 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H4H5}) = 5,1 \text{ Hz}$); 7,72 (d, 1H, H3, $^3J(\text{H3H4}) = 3,7 \text{ Hz}$); 7,78 (t, 1H, NHEt); 7,96 (d, 1H, H5, $^3J(\text{H5H4}) = 5,1 \text{ Hz}$); 8,49 (s, 1H, HC=N).

7.3.2 Caracterización de los compuestos **1s-1v**

Si bien existen referencias bibliográficas para los ligandos **s-v** que aportan datos relacionados con su caracterización,^[334-337] en ningún caso se dispone de una caracterización completa para los derivados metalados de estos ligandos, bien sea por Resonancia Magnética Nuclear de ¹H, difracción de Rayos X, espectroscopia de infrarrojo, o análisis elemental.

7.3.2.1 Análisis Elemental

Los resultados analíticos obtenidos para los complejos **1s-1v** indican que, los complejos derivados de los ligandos **s** y **t** responden a una fórmula estequiométrica del tipo ML₂; mientras que los derivados de los otros dos ligandos **-u** y **v-** se ajustan a una estequiometría del tipo (ML)₂Cl₂.

7.3.2.2 Espectroscopia Infrarroja

Los espectros de infrarrojo de los complejos se registraron utilizando pastillas de KBr **-1s-1v-** y nujol **-1u-1v-**. En la **Tabla 7.8** se recogen las bandas más significativas observadas en los espectros de los ligandos libres y de los complejos sintetizados.

³³⁴ L. Adrio, J. M. Antelo, J. J. Fernández, K. K. Hii, M. T. Pereira, J. M. Vila; *J. Organomet. Chem.*, **2009**, 694, 747.

³³⁵ T. S. Lobana, P. Kumari, G. Hundal, R. J. Butcher, A. Castiñeiras, T. Akitsu; *Inorg. Chim. Acta*, **2013**, 394, 605.

³³⁶ L. Liu, P. Li, Q. Qian, X. Lei, Y. Huang, Q. Zhou, S. Huang, Q. Xiao, W. Su; *Youji Huaxue*, **2013**, 33, 854.

³³⁷ T. S. Lobana, S. Indoria, M. Sharma, J. Nandi, A. K. Jassal, M. S. Hundal, A. Castiñeiras; *Polyhedron*, **2014**, 80, 34.

La coordinación del ligando al átomo metálico da lugar a un desplazamiento de la banda de vibración generalmente, a números de onda menores en comparación con las del ligando libre. La presencia de una única banda NH corrobora la desprotonación del grupo hidrazínico –NNH– y la coordinación en su forma $[N,S]$.

La banda correspondiente al modo $\nu(C=N)$ aparece ligeramente desplazada, $\Delta\bar{\nu} = \bar{\nu}_{\text{complejo}} - \bar{\nu}_{\text{ligando}}$ de entre $15\text{-}35\text{ cm}^{-1}$, lo que es indicativo, *vide supra*, de que se produce la unión del ligando tiosemicarbazona al átomo metálico a través del átomo de nitrógeno imínico. La banda debida a la vibración de tensión del enlace C=S situada en torno a $805\text{-}830\text{ cm}^{-1}$ en el ligando libre, desaparece en los complejos tras la coordinación del ligando a través de este átomo al centro metálico. Esto indica que la coordinación se produce en forma tiolato.

Por otro lado, en los compuestos **1u-1v** se observan dos bandas $\nu(Pd-Cl_p)$, una ($Pd-Cl_p$ *trans-S*) y otra ($Pd-Cl_p$ *trans-N*) situadas en el intervalo $300\text{-}330\text{ cm}^{-1}$, consistentes con una unidad puente simétrica Pd_2Cl_2 .

Tabla 7.8. . $\bar{\nu}$ en cm^{-1} de los espectros de infrarrojo de los complejos **1s-1v**. El valor representado entre paréntesis corresponde a la diferencia entre números de onda respecto a la señal del ligando libre y su derivado metalado. $\Delta\bar{\nu} = \bar{\nu}_{\text{complejo}} - \bar{\nu}_{\text{ligando}}$.

	$\nu(C=N)$	$\nu(N-H)$	$\nu(C=S)$	$\nu(Pd-Cl_p \text{ trans-N})$	$\nu(Pd-Cl_p \text{ trans-S})$
s ^a	1595	3287; 3329	817	-	-
1s ^a	1578 (-17)	3325	-	-	-
t ^a	1586	3155; 3331	806	-	-
1t ^a	1564 (-22)	3423	-	-	-
u ^a	1593	3173; 3341	822	-	-
1u ^{a,b}	1561 (-32)	3378	-	326	302
v ^a	1595	3163; 3326	809	-	-
1v ^{a,b}	1558 (-37)	3299	-	317	300

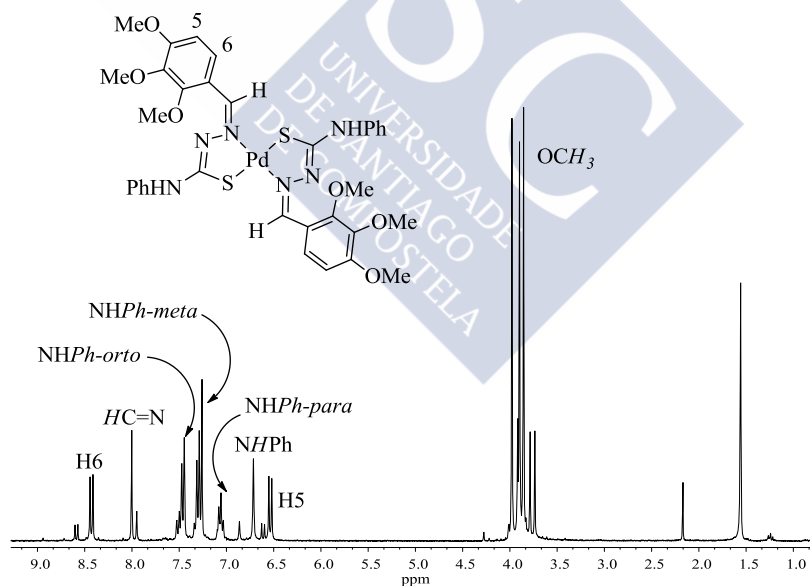
^a Espectro de IR registrado en pastilla de KBr. ^b Espectro de IR registrado en gel de nujol.

7.3.2.3 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear

Los espectros de RMN de ^1H de los complejos derivados de los ligandos **s-v**, se registraron a temperatura ambiente utilizando como disolvente CDCl_3 –**1s**, **1u**– o $\text{DMSO}-d_6$ –**1t**, **1v**–.

Haciendo un estudio comparativo de los espectros de RMN de ^1H del ligando libre y de los complejos metálicos la desaparición de la señal correspondiente al grupo hidrazínico, NNH , lo que indica que el ligando se ha coordinado al ión metálico – Pd(II) – en su forma desprotonada. Además, el desplazamiento de las señales, en general a campo alto, confirma la formación de los complejos.

Las señales que se ven más afectadas por la coordinación al centro metálico de Pd(II) son las correspondientes a los protones del entorno de los átomos donadores del ligando. De este modo, en el espectro de RMN de ^1H del complejo **1s** se puede observar como los dobletes debidos a los dos protones aromáticos H5 y H6 a 6,5 y 8,4 ppm, se han desplazado a campo alto y campo bajo respectivamente, con respecto al espectro del ligando.



Espectro 7.3. Espectro de RMN de ^1H (250 MHz, CDCl_3 , 298 K) del compuesto **1s**.

Esta misma tendencia, se observa para el protón H3, en **1u** y **1v**. En el caso particular del complejo **1t** las señales de los protones H3 y H4 casi no experimentan variación, mientras que en H6 se observa un desplazamiento de la señal a campo alto.

Tabla 7.9. Desplazamientos químicos en ppm de los derivados metalados **1s-1v**. La multiplicidad se indica entre paréntesis. El valor entre paréntesis corresponde con la diferencia de desplazamiento en ppm con respecto a la señal análoga en la diimina libre. $\Delta\delta = \delta_{\text{complejo}} - \delta_{\text{ligando}}$.

¹ H RMN	δ_{H} (H3)	δ_{H} (H4)	δ_{H} (H5)	δ_{H} (H6)	δ_{H} (HC=N)
s ^a	-	-	6,75 (d)	7,60 (d)	8,10 (s)
1s ^a	-	-	6,54 (d) (-0,21)	8,44 (d)	8,01 (s) (-0,09)
t ^b	7,10 (s)	7,10 (s)	-	8,40 (s)	7,83 (s)
1t ^b	7,13 (s) (0,03)	7,13 (s) (0,03)	-	8,35 (s)	8,52 (s) (-0,69)
u ^a	7,32(d)	7,01 (dd)	7,40 (d)	-	7,90 (s)
1u ^a	7,40 (d) (0,08)	7,11 (dd) (0,10)	7,60 (d) (0,20)	-	7,84 (s) (-0,06)
v ^b	7,42(d)	7,11(dd)	7,63(d)	-	8,22 (s)
1v ^c	7,72 (d) (0,30)	7,19 (dd) (0,08)	7,96 (d) (0,33)	-	8,49 (s) (-0,27)

^a Espectro de RMN de ¹H registrado en 250 MHz, CDCl₃, 298 K. ^b Espectro de RMN de ¹H registrado en 250 MHz, DMSO-*d*₆, 298 K. ^c Espectro de RMN de ¹H registrado en 400 MHz, DMSO-*d*₆, 298 K.

Resulta interesante destacar que al aislar el complejo **1v** se observó la existencia de tres sistemas de señales en proporción 1,00:0,79:0,34.

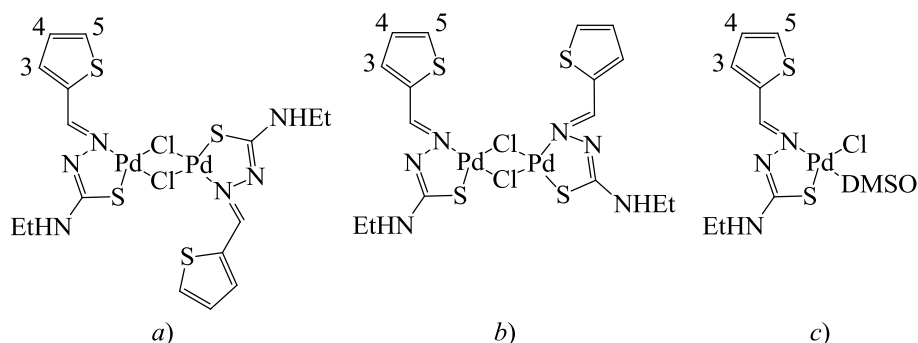
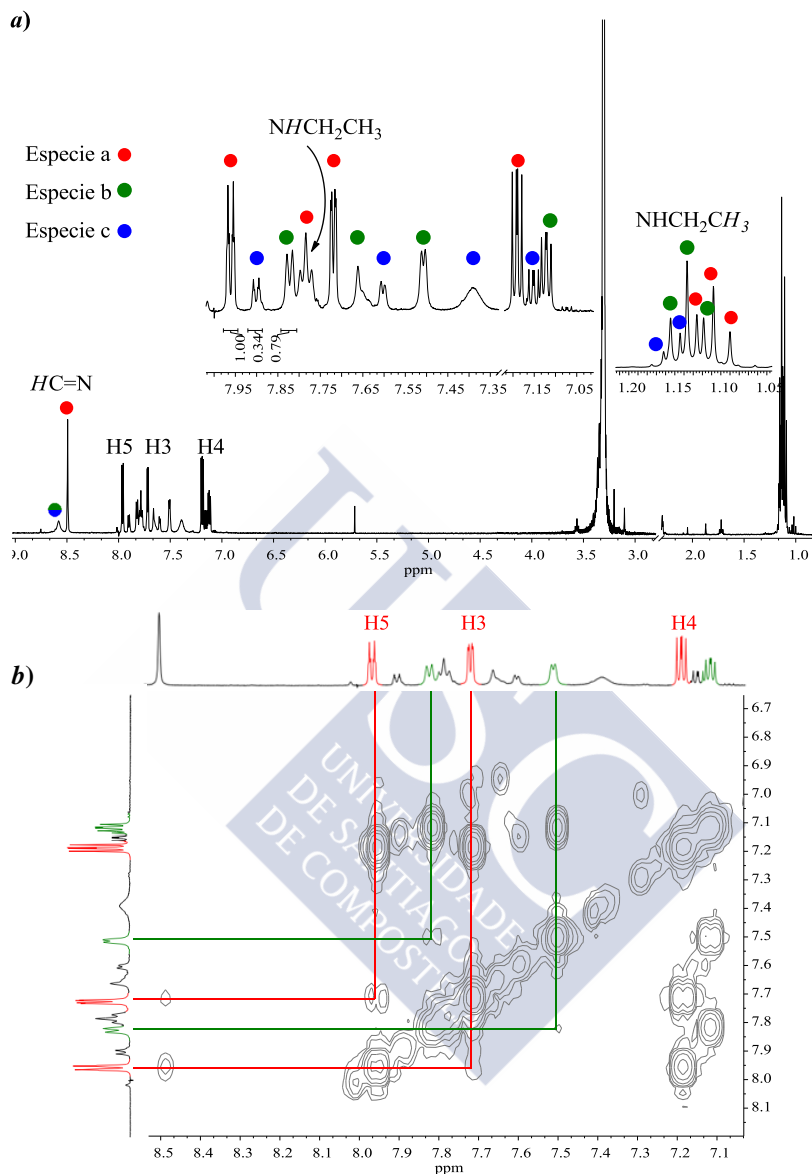


Figura 7.14. Posibles especies metaladas existentes en una disolución del compuesto **1v** en $\text{DMSO-}d_6$. a) cónformero *transoide* (Especie a), b) cónformero *cisoide* (Especie b) y c) compuesto coordinado mononuclear con ligando halógeno terminal y $\text{DMSO-}d_6$ (Especie c).

El **Espectro 7.4** corresponde al RMN de ^1H en $\text{DMSO-}d_6$ del complejo una vez aislado. Tal y como puede observarse la duplicidad e integración de las señales muestran la coexistencia en disolución de una mezcla de cónformeros, *cisoide* y *transoide* –representados en la **Figura 7.14**–. En primera instancia puede observarse que teniendo en cuenta la anisotropía magnética del anillo de tiofeno, se espera que el mayor apantallamiento de las señales debidas a los protones H3, H4 y H5 tenga lugar en el cónformero *cisoide*; hecho que también es observable en el desplazamiento químico de la señal debida a los protones del grupo etilo del cónformero *transoide*. Nótese, sin embargo, que señales análogas a las mencionadas, sufren exactamente el efecto contrario en los cónformeros opuestos.

Esta caracterización permite determinar la proporción relativa de cada cónformero – 1,00:0,79; *cisoide:transoide*– y observar que el cónformero mayoritario en disolución era el complejo *transoide*. Su completa caracterización, ha sido posible gracias a la realización del espectro COSY $^1\text{H-}^1\text{H}$ mediante el cual se pueden apreciar las correlaciones entre los protones que se acoplan –**Espectro 7.4b**–.

El análisis de los espectros mono- y bidimensional, así como la comparación entre las señales del tercer sistema –presente en pequeña proporción– con las otras dos especies más predominantes, lleva a postular que la tercera especie en disolución podría tratarse del compuesto coordinado mononuclear con ligandos halógeno y DMSO terminales–**Figura 7.14c**–.



Espectro 7.4. a) Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 298K) de una muestra del complejo **1v**. Obsérvese la coexistencia de tres especies metaladas en proporción 1,00:0,79:0,34. La especie a (en rojo) representado en la **Figura 7.14a** corresponde al cónformero *transoide*, la especie b (en verde) representado en la **Figura 7.14b** se trata del cónformero *cisoide* y la especie c (en azul) representa el compuesto coordinado mononuclear con ligando halógeno y $\text{DMSO-}d_6$ terminales (véase **Figura 7.14c**). Téngase en cuenta que la asignación de los sistemas secundarios no es inequívoca. b) Vista parcial del espectro bidimensional obtenido con el COSY $^1\text{H-}^1\text{H}$ de **1v** donde se han destacado las señales más características.

7.3.2.4 Difracción de Rayos X

Se han obtenido cristales aptos para su estudio por difracción de Rayos X de monocristal del complejo **1s** por recrystalización en CDCl_3 . En la **Tabla 7.10** se recogen los principales datos cristalográficos, mientras que en la **Figura 7.15** se muestra su estructura cristalina. Las distancias y ángulos de enlace más significativos se incluyen en la **Tabla 7.11**.

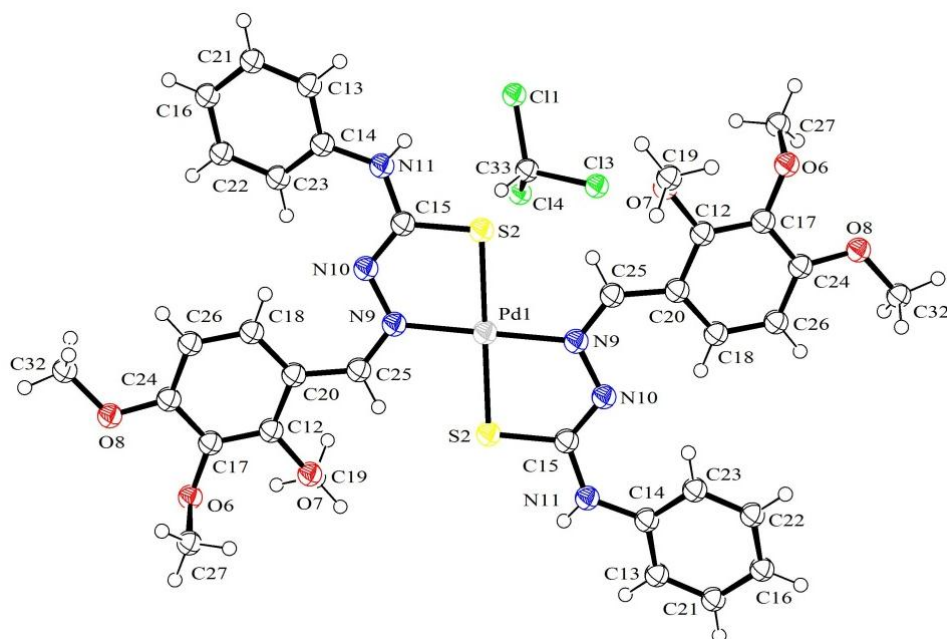


Figura 7.15. Diagrama ORTEP del compuesto **1s** con la numeración de los átomos.

El complejo **1s** cristaliza en el sistema triclínico, con grupo espacial $P\bar{1}$. La unidad asimétrica está constituida por media molécula de compuesto y una molécula de CDCl_3 . Cada una de las dos moléculas de ligando se encuentra coordinada al centro metálico en posición *transoide* respecto a la otra a través del sistema donador $[N,S]$; completándose la esfera de coordinación del metal con otro sistema donador $[N,S]$ de una segunda molécula de ligando.

El entorno del centro metálico puede describirse como plano-cuadrado. Este modo de coordinación da lugar a la formación de dos anillos quelato de cinco miembros formados entre el Pd y cada una de las moléculas de ligando, lo que confiere una gran estabilidad al sistema.

Tabla 7.10. Datos cristalográficos de la estructura cristalina del complejo **1s**.

Fórmula empírica	C ₃₄ H ₃₆ N ₆ O ₆ PdS ₂
Masa molecular (g·mol ⁻¹)	795,24
Temperatura (K)	293(2)
Longitud de onda (Å)	0,71073
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> $\bar{1}$
Dimensiones de la celda unidad	
<i>a</i> (Å)	9,213(5)
<i>b</i> (Å)	11,223(5)
<i>c</i> (Å)	11,727(5)
α (°)	65,556(5)
β (°)	81,898(5)
γ (°)	82,584(5)
Volumen (Å ³)	1089,6(9)
<i>Z</i>	2
Densidad calculada (Mg·m ⁻³)	1,576
Coeficiente de absorción (mm ⁻¹)	0,940
<i>F</i> ₀₀₀	524
Tamaño del cristal (mm ³)	0,31 x 0,27 x 0,20
Rango de θ (°)	1,92 a 25,68
Intervalo de índices de Miller	-10< <i>h</i> <11, -12< <i>k</i> <13, 0< <i>l</i> <14
Reflexiones medidas	4105
Reflexiones independientes	4105 [<i>R</i> _{int} = 0,0225]
Datos / restricciones/ parámetros	4105 / 0 / 229
Calidad del ajuste sobre <i>F</i> ²	1,053
Índices <i>R</i> finales [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> _I = 0,0298, <i>wR</i> ₂ = 0,0691
Índices <i>R</i> (todos los datos)	<i>R</i> _I = 0,0320, <i>wR</i> ₂ = 0,0703

La distorsión respecto de la geometría plano-cuadrada se pone de manifiesto en los valores de los ángulos de enlace sobre el paladio. Dos de los cuatro ángulos formados por los átomos dispuestos en torno al metal, son menores que el valor teórico esperado (90°) para una geometría plano-cuadrada ideal –N(9)-Pd(1)-S(2), 82,95(6)° y S(2)-Pd(1)-N(9), 82,95(6)°–, mientras que los otros dos superan los 90° –N(9)-Pd(1)-S(2), 97,05(6)° y N(9)-Pd(1)-S(2), 97,05(6)°–, para sumar, entre todos, un total de 360°.

Las distancias de enlace se encuentran dentro de los límites esperados, así, las distancias M-N (2,0341(19); 2,0341(19)) son más cortas dentro del entorno coordinativo del metal, mientras que las longitudes de los enlaces M-S (2,2908(10); 2,2908(10)) son más largas. Por otro lado, la desprotonación del grupo NNH hidrazínico y la coordinación al ión metálico produce una deslocalización de carga a través de la cadena C=N-NH-C(S)-N. Esta situación da lugar a una modificación en las distancias de enlace con respecto al ligando libre, sugiriendo un predominio de la forma tiol frente a la tiona en el enlace C-S. De este modo, las distancias de enlace S-C [S(2)-C(15) = 1,750(2) Å] y N=C [N(10)-C(15) = 1,301(3) Å] son consistentes con un incremento del carácter de enlace sencillo y doble respectivamente, lo que da lugar a una mayor distancia del enlace S(2)-C(15) y una menor distancia N(10)-C(15).

Tabla 7.11. Principales distancias (Å) y ángulos de enlace (°) del complejo **1s**.

Distancias de enlace (Å)					
Pd1-N9	2,034(19)	S2-C15	1,750(2)	S2-C15	1,750(2)
Pd1-N9	2,034(19)	N9-C25	1,303(3)	C15-N10	1,301(3)
Pd1-S2	2,291(10)	N9-N10	1,395(3)	N9-N10	1,395(3)
Pd1-S2	2,291(10)	N10-C15	1,301(3)	N9-C25	1,303(3)
Ángulos de enlace (°)					
N9-Pd1-N9	180,0	N9-Pd1-S2	97,05(6)	C25-N9-Pd1	122,60(15)
N9-Pd1-S2	82,95(6)	N9-Pd1-N9	180,0	C25-N9-N10	115,64(18)
N9-Pd1-S2	82,95(6)	Pd1-S2-C15	96,55(8)	N10-C15-S2	124,98(17)
N9-Pd1-S2	97,05(6)	Pd1-N9-N10	121,72(14)	N10-C15-N11	120,2(16)

Además, es destacable que, mientras que el ligando tiene una configuración *E* respecto al enlace imínico, el compuesto **1s** tal y como se observa en la estructura cristalina, tiene una configuración *Z* en torno al mismo. Para la conformación adoptada por la tiosemicarbazona en el complejo y de acuerdo con los precedentes encontrados, se propone la siguiente hipótesis mecanística^[338] (**Figura 7.16**) formada por tres posibles etapas *i*) desprotonación, *ii*) rotación/inversión y *iii*) rotamerización.

³³⁸ M. H. Khalilian, S. Mirzaei, A. Taherpour; *New J. Chem.*, **2015**, 39, 9313.

La desprotonación del nitrógeno hidrazínico del grupo azometino, conduce a la coexistencia de distintas formas resonantes. Algunas de estas formas resonantes permiten la libertad de giro –rotación– del enlace C-N cuando este adquiere carácter sencillo. Estas formas resonantes explican la formación de un compuesto de coordinación con configuración *Z* en torno al enlace imínico. (**Figura 7.16**).

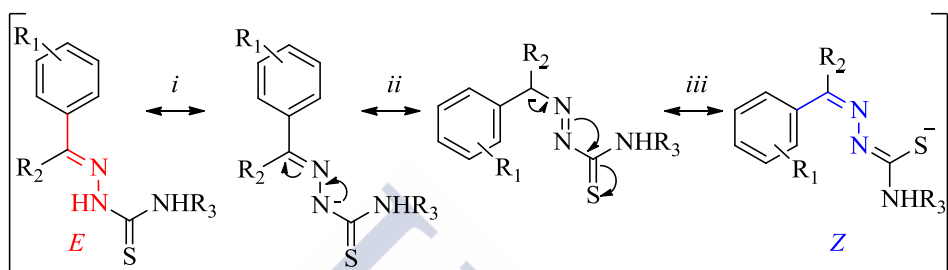


Figura 7.16. Posible secuencia mecanística para la isomerización *E-Z* de las tiosemicarbazonas s-v. Etapas: i) Desprotonación; ii) Rotación/inversión y iii) Rotamerización.

Por lo que respecta a las interacciones intermoleculares cabe decir que la estructura cristalina del complejo **1s** muestra enlaces de hidrógeno N–H···O entre los grupos imínicos del complejo y los átomos de oxígeno de los grupos metoxilo de moléculas de complejo vecinas, **Figura 7.17** y **Tabla 7.12**.

Tabla 7.12. Distancias (en Å) y ángulos (en °) correspondientes a los enlaces de hidrógeno intermoleculares presentes en la red cristalina del complejo **1s**. D = Dador y A = Aceptor.

Dador-H···Aceptor	d_{D-H}	$d_{H···A}$	$d_{D···A}$	$\alpha_{D-H···A}$
N11-H21···O6	0,79	2,28	3,00	151,2

Los parámetros que definen este enlace de hidrógeno N11-H21···O6 son $d_{N(11)···H(21)} = 0,79$ Å, $d_{H(21)···O(6)} = 2,28$ Å, $d_{N(11)···O(6)} = 3,00$ Å y $\alpha_{N(11)-H(21)···O(6)} = 151,2$ °. Estos valores se ajustan a los intervalos aceptados para los enlaces de hidrógeno de esta naturaleza.

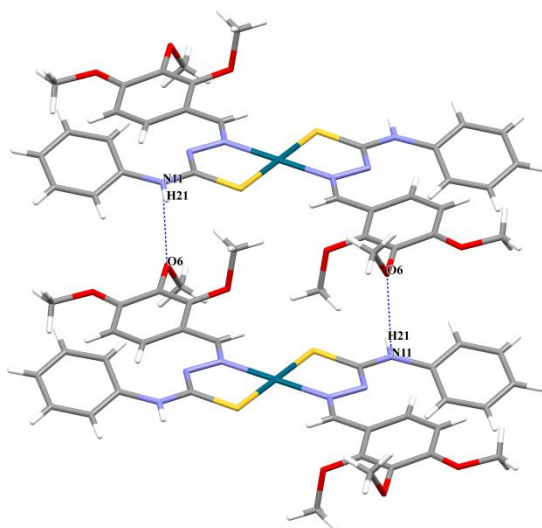
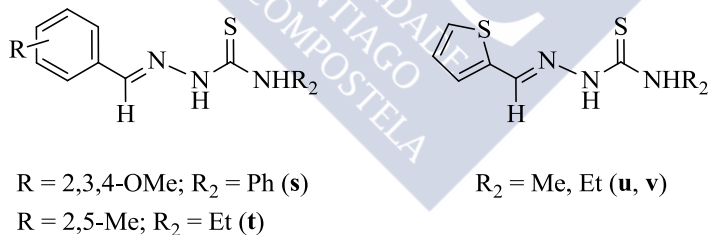


Figura 7.17. Interacciones de enlace de hidrógeno intermoleculares en el complejo **1s**.

7.3.3 Pautas de coordinación de las tiosemicarbazonas s-v

Una vez sintetizados los compuestos coordinados **1s-1v**, se pueden extraer algunas conclusiones acerca de la coordinación de este tipo de tiosemicarbazonas -4-R-3-tiosemicarbazona, R= metilo, etilo, fenilo-, a partir de los resultados aportados en esta tesis, aquellos obtenidos previamente por el grupo de investigación, y la bibliografía encontrada.



7.3.3.1 Influencia de ciertas modificaciones estructurales en los ligandos

En el **Epígrafe** del presente capítulo se puso de manifiesto que diversos factores, entre los que se encontraban los estructurales, podían determinar la nuclearidad y la arquitectura de las especies obtenidas. Con el fin de conocer detalladamente los que afectan a su formación, tal y como se ha podido observar en apartados anteriores, se procede a introducir en ellos ciertas modificaciones estructurales. Así, de la serie de ligandos elegida, se pueden extraer las siguientes conclusiones: los complejos derivados de las tiosemicarbazonas **s-v**

forman con el Pd(II), complejos del tipo $[\text{Pd}(\text{TSCN})(\mu\text{-Cl})_2]^{[339-341]}$ para las tiosemicarbazonas derivadas de 2-tiofencarboxialdehído y; *trans*-($\text{R}^2 = \text{Ph}, \text{Et}$) complejos plano cuadrados $[\text{Pd}(\kappa^2\text{-N}, \text{S-HL})_2]^{[342]}$ para las tiosemicarbazonas derivadas de anillos benceno diferentemente sustituidos con $\text{R}^2 = \text{Et}, \text{Ph}$.

Influencia de la sustitución del nitrógeno terminal

En este apartado se dirige la atención a los efectos de sustitución en el nitrógeno terminal, NR_2 .^[343,344]

Hasta ahora se ha valorado la posibilidad de que la disposición *cisoides* o *transoides* de algunas tiosemicarbazonas a la hora de coordinarse con los átomos metálicos, se rige -pese a la gran distancia con el centro de coordinación- por la naturaleza de los sustituyentes en este nitrógeno terminal. Así, la tendencia a una u otra conformación difiere entre grupos alquilo o arilo, tales como metilo, etilo o fenilo.

Se ha observado que en el caso de las tiosemicarbazonas no sustituidas en esa posición -H substituidos-, tienden a actuar como ligandos bidentados en forma de isómero *cisoides*; al contrario que las aril o alquil substituidas -Me, Et y Ph-, las cuales coordinan con configuración *transoides*.

Estos resultados pueden responder al llamado efecto donador de carga, que para los citados sustituyentes es $\text{Et} > \text{Me} > \text{H} > \text{Ph}$; ya que la isomerización de la tiosemicarbazona está estabilizada por sustituyentes donadores de electrones -Me, Et-; mientras que los sustituyentes -H, Ph- la desestabilizan. Con todo, hay que tener presente que la estereoquímica que adoptan los complejos no responde posiblemente a un único principio, sino que, también pueden existir otros factores -tales como los estéricos, entre otros- que hagan que algún sustituyente no siga la tendencia citada.

³³⁹ L. Adrio, G. Alberdi, A. Amoedo, D. Lata, A. Fernández, J. Martínez, M. T. Pereira, J. M. Vila; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2005**, 631, 2197.

³⁴⁰ M. Adams, C. de Kock, P. J. Smith, P. Malatji, A. T. Hutton, K. Chibale, G. S. Smith; *J. Organomet. Chem.*, **2013**, 739, 15.

³⁴¹ A.-C. Tenchiu, I.-K. Ventouri, G. Ntasi, D. Palles, G. Kokotos, D. Kovala-Demertzi, I. D. Kostas; *Inorg. Chim. Acta*, **2015**, 435, 142.

³⁴² T. S. Lobana, P. Kumari, G. Hundal, R. J. Butcher, A. Castineiras, T. Akitsu; *Inorg. Chim. Acta*, **2013**, 394, 605.

³⁴³ P. Kalaivani, R. Prabhakaran, E. Ramachandran, F. Dallemer, G. Paramaguru, R. Renganathan, P. Poornima, V. Vijaya Padma, K. Natarajan; *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 2486.

³⁴⁴ E. Ramachandran, D. Senthil Raja, N. P. Rath, K. Natarajan; *Inorg. Chem.*, **2013**, 52, 1504.

Así pues, puede observarse que para el complejo **1s**, la presencia de un grupo fenilo dificulta notoriamente la isomerización *cisoides*, lo que indica que para este tipo de sustituyente el efecto estérico es mayor que el electrónico.

Finalmente, en líneas generales, con los casos estudiados y descritos hasta la fecha, podemos postular lo siguiente,

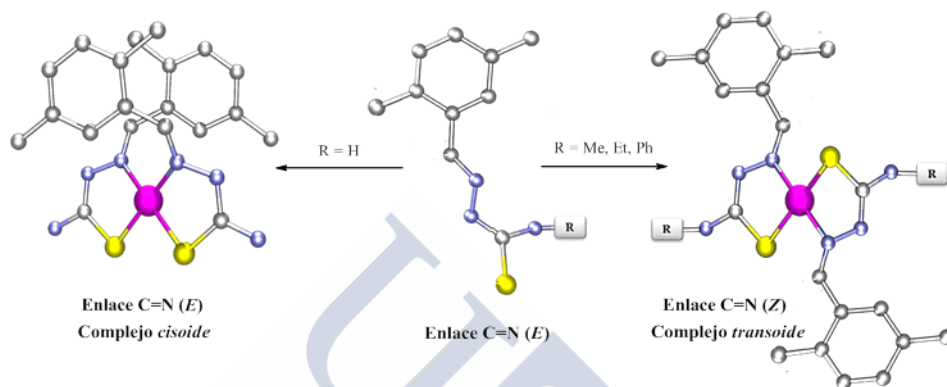


Figura 7.18. Influencia en el modo de coordinación del sustituyente en la posición NR_2 .

7.3.3.2 Influencia de la estequiometría de la reacción

El $Pd(II)$ da lugar a complejos mononucleares con una estequiometría metal:ligando 1:2, o complejos dinucleares de $Pd(II)$ con una estequiometría 2:2.

7.4 Reactividad de los complejos frente a ligandos monodentados

En la gran mayoría de los casos la reacción de escisión de los complejos dinucleares producida por una base de Lewis conduce a la obtención del complejo mononuclear donde, el ligando entrante L se dispone en posición *trans* al enlace $Pd-N$. Trasladando esta apreciación a los compuestos **1s-1v**, se estudia su reactividad con trifenilfosfina, observándose que, para los complejos $[Pd(N\curvearrowright S)(\mu-Cl)]_2$, la presencia de esta base de Lewis conduce estereoselectivamente al isómero *trans-N,L*.

Por otra parte los complejos de fórmula $[(N\curvearrowright S)Pd(N\curvearrowright S)]$ **1s-1t**, no reaccionan. Esto puede ser debido a que para obtenerse un compuesto como el que se muestra en la **Figura 7.19** sería necesario que la estructura de partida tuviera algún ligando cloro, bien sea terminal o puente.

7.4.1 Preparación de los complejos 2u-3v

Los productos **2u-2v** se prepararon en acetona, a temperatura ambiente, por adición de trifenilfosfina sobre una disolución del compuesto correspondiente.

La reacción se lleva a cabo en atmósfera de nitrógeno para evitar la oxidación de la fosfina. Transcurridas aproximadamente 24 horas, se evapora el disolvente y se realiza una recrystalización en diclorometano/hexano, para dar lugar a un sólido amarillo en ambos casos.

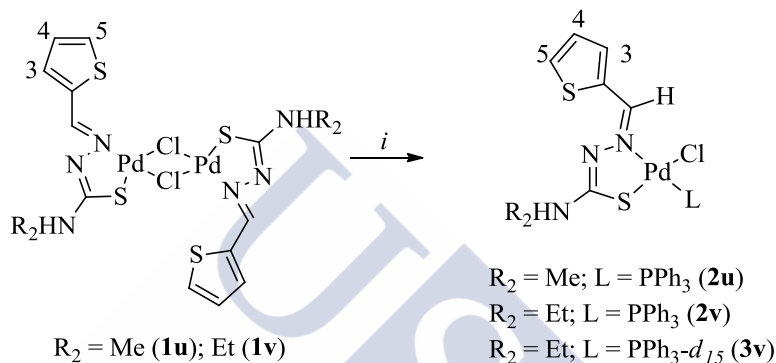


Figura 7.19. Esquema de reactividad de los compuestos **1u**, **1v**. Condiciones de reacción: *i*) PPh_3 en relación molar **1u**, **1v**: fosfina (1:2), acetona, rt., 24 h.

Tabla 7.13. Cantidades utilizadas en la obtención de los derivados **2u-2v**.

Compuesto		Complejo		Trifenilfosfina	
		g	mmol	g	mmol
2u	1u	0,010	0,015	0,008	0,030
2v	1v	0,010	0,014	0,007	0,028

(2u) Rendimiento 73 %. $\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{ClN}_3\text{PPdS}_2$ (602,45). Análisis CHNS: teórico, C, 49,8; H, 3,8; N, 7,0; S, 10,6; experimental, C, 49,7; H, 3,8; N, 7,2; S, 10,4. IR (KBr, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 1576 (C=N), 3354 (N-H). IR (Nujol, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 301 (Pd-Cl, *trans*-S). ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ_{H} (ppm): 2,98 (d, 3H, NHCH_3 , $^3J(\text{NHCH}_3) = 4,8$ Hz); 4,66 (c, 1H, NHCH_3 , $^3J(\text{NHCH}_3) = 4,8$ Hz); 7,07 (dd, 1H, H4, $^3J(\text{H4H3}) = 3,9$ Hz, $^3J(\text{H4H5}) = 5,2$ Hz); 7,57 (d, 1H, H5, $^3J(\text{H5H4}) = 5,2$ Hz); 7,27 (d, 1H, H3, $^3J(\text{H3H4}) = 3,9$ Hz); 7,41-7,78 (m, 15H, PPh_3); 8,62 (d, 1H, HC=N , $^4J(\text{HiP}) = 4,1$ Hz). ^{31}P RMN (400 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ_{P} (ppm): 25,51 (s).

(**2v**) Rendimiento 68 %. $C_{26}H_{25}ClN_3PPdS_2$ (616,47). Análisis CHNS: teórico, C, 50,7; H, 4,1; N, 6,8; S, 10,4; experimental, C, 50,9; H, 4,2; N, 6,5; S, 10,2. IR (KBr, $\bar{\nu}/cm^{-1}$): 1561 (C=N), 3361 (N-H). IR (Nujol, $\bar{\nu}/cm^{-1}$): 302 (Pd-Cl, *trans*-S). 1H RMN (400 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ_H (ppm): 1,22 (t, 3H, $NHCH_2CH_3$, $^3J(CH_2CH_3) = 7,3$ Hz); 3,50 (dc, 2H, $NHCH_2CH_3$, $^3J(NHCH_2CH_3) = 7,3$ Hz, $^3J(NHCH_2) = 5,5$ Hz); 4,65 (t, 1H, $NHCH_2CH_3$); 7,11 (dd, 1H, H4, $^3J(H4H3) = 3,7$ Hz, $^3J(H4H5) = 5,1$ Hz); 7,55 (d, 1H, H3, $^3J(H3H4) = 3,7$ Hz); 7,63 (d, 1H, H5, $^3J(H5H4) = 5,1$ Hz); 7,39-7,49, 7,71-7,79 (m, 15H, PPH_3); 8,86 (d, 1H, $HC=N$, $^4J(HiP) = 3,5$ Hz). ^{31}P RMN (400 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ_P (ppm): 28,49 (s).

Es interesante comentar que dado que el espectro de protón del compuesto **1v** reveló la existencia de tres sistemas de señales en proporción (1,00: 0,79: 0,34), cuyos datos de caracterización se comentaron en el **Apartado 7.3.2.3**, se consideró interesante hacer reaccionar dicho compuesto con trifenilfosfina deuterada a fin de eliminar señales de la zona aromática y confirmar así, que las señales asignadas a los otros dos conformeros existentes –, – no están presentes una vez formado el producto.

Tabla 7.14. Cantidades utilizadas en la obtención del derivado **3v**.

Compuesto	Complejo			Trifenilfosfina	
		g	mmol	g	mmol
3v	1v	0,010	0,014	0,007	0,028

(**3v**) Rendimiento 79 %. $C_{26}D_{15}H_{10}ClN_3PPdS_2$ (631,57). Análisis CHNS: teórico, C, 49,5; H, 6,4; N, 6,7; S, 10,2; experimental, C, 49,3; H, 6,4; N, 6,9; S, 10,5. IR (KBr, $\bar{\nu}/cm^{-1}$): 1561 (C=N), 3361 (N-H). IR (Nujol, $\bar{\nu}/cm^{-1}$): 302 (Pd-Cl, *trans*-S). 1H RMN (400 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ_H (ppm): 1,22 (t, 3H, $NHCH_2CH_3$, $^3J(CH_2CH_3) = 7,3$ Hz); 3,50 (dc, 2H, $NHCH_2CH_3$, $^3J(NHCH_2CH_3) = 7,3$ Hz; $^3J(NHCH_2) = 5,5$ Hz); 4,65 (dc, 1H, $NHCH_2CH_3$; $^3J(NHCH_2) = 5,5$ Hz); 7,11 (dd, 1H, H4, $^3J(H4H3) = 3,7$ Hz, $^3J(H4H5) = 5,1$ Hz); 7,55 (d, 1H, H3, $^3J(H3H4) = 3,7$ Hz); 7,63 (d, 1H, H5, $^3J(H5H4) = 5,1$ Hz); 8,86 (d, 1H, $HC=N$, $^4J(HiP) = 3,5$ Hz). ^{31}P RMN (400 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ_P (ppm): 28,49 (s).

7.4.2 Caracterización de los complejos **2u-3v**

7.4.2.1 Análisis Elemental

Los complejos **2u-3v** son sólidos pulverulentos de color amarillo y tal y como era de esperar, más solubles que los compuestos coordinados de los que derivan. La fórmula estequiométrica para este tipo de compuestos, ha sido

propuesta basándose en resultados previos obtenidos por el grupo de investigación; formulación que ha sido posteriormente corroborada por otras técnicas de caracterización.

7.4.2.2 Espectroscopia Infrarroja

Los espectros de infrarrojo de los compuestos **2u-3v** han sido registrados en pastilla de KBr y en nujol. Estos espectros, tal como se recoge en la **Tabla 7.15**, muestran una banda en torno a 1570 cm^{-1} atribuible a la vibración de tensión del enlace C=N, que se desplaza a números de onda inferiores con respecto al ligando libre y a números de onda mayores con respecto a sus precursores **1u-1v**. Este hecho, es atribuible a la mayor influencia *trans* del átomo de fósforo en comparación al átomo de cloro (según la secuencia $P > Cl$), fortaleciendo así levemente el doble enlace carbono-nitrógeno. La banda del modo de vibración ν (N-H) se observa a 3360 cm^{-1} .

Por otro lado, la espectroscopia infrarroja lejana permite conocer el modo de coordinación del ligando cloro a partir de las absorciones atribuibles a las vibraciones de tensión ν (Pd-Cl). Este tipo de vibraciones se encuentran en el intervalo de $300\text{-}330\text{ cm}^{-1}$, quedando determinada su posición exacta en el espectro en función del átomo que se encuentre en posición *trans* al átomo de cloro. Así, estos dos complejos presentan una única banda en torno a 300 cm^{-1} que se atribuye a la vibración de tensión del enlace Pd-Cl terminal *trans* al S.

Tabla 7.15. $\bar{\nu}$ seleccionadas, en cm^{-1} , de los espectros de infrarrojo de los complejos **2u-3v**, donde puede observarse la tendencia comentada anteriormente.

	ν (C=N)	ν (N-H)	ν (Pd-Cl <i>trans</i> -N)	ν (Pd-Cl <i>trans</i> -S)
u ^a	1593	3173; 3341	-	-
1u ^{a,b}	1561 (-32)	3378	326	302
2u ^{a,b}	1576	3354	-	301
v ^a	1595	3163; 3326	-	-
1v ^{a,b}	1558 (-37)	3299	317	300
2v ^{a,b}	1561	3361	-	302
3v ^{a,b}	1561	3361	-	302

^a Espectro de IR registrado en pastilla de KBr. ^b Espectro de IR registrado en gel de nujol.

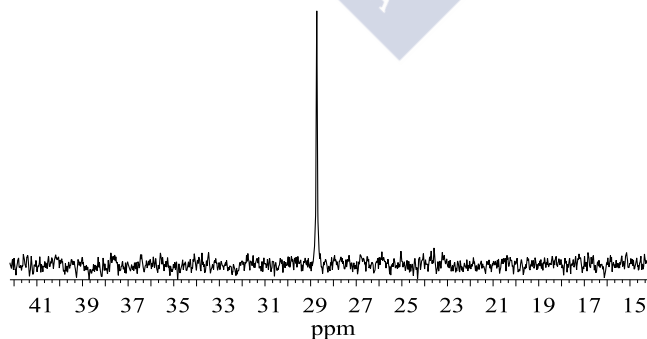
7.4.2.3 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear

Se caracterizaron los complejos **2u-3v** por RMN de ^1H en cloroformo deuterado. La multiplicidad de la señal $\text{HC}=\text{N}$ en estos espectros, constata la coordinación de la trifenilfosfina y la stereoquímica *trans-N,P* de los complejos. La posición de las señales de los protones H3, H5 –campo más alto– y la del mismo $\text{HC}=\text{N}$ –campo más bajo– con respecto a la de sus precursores, están de acuerdo con dicha stereoquímica. El desplazamiento químico del singlete observado en el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ en torno a 25-30 ppm, se ajusta a los valores hallados en la bibliografía para compuestos similares.^[345]

Tabla 7.16. Desplazamientos químicos seleccionados, en ppm, de los espectros de los complejos **2u-3v** y sus precursores. La multiplicidad de las señales se indica entre paréntesis. Los valores entre paréntesis corresponden con la diferencia –valores positivos, desapantallamiento– con respecto a la señal análoga en los derivados **1u-1v**. $\Delta\delta = \delta_{\text{complejo}} - \delta_{\text{ligando}}$.

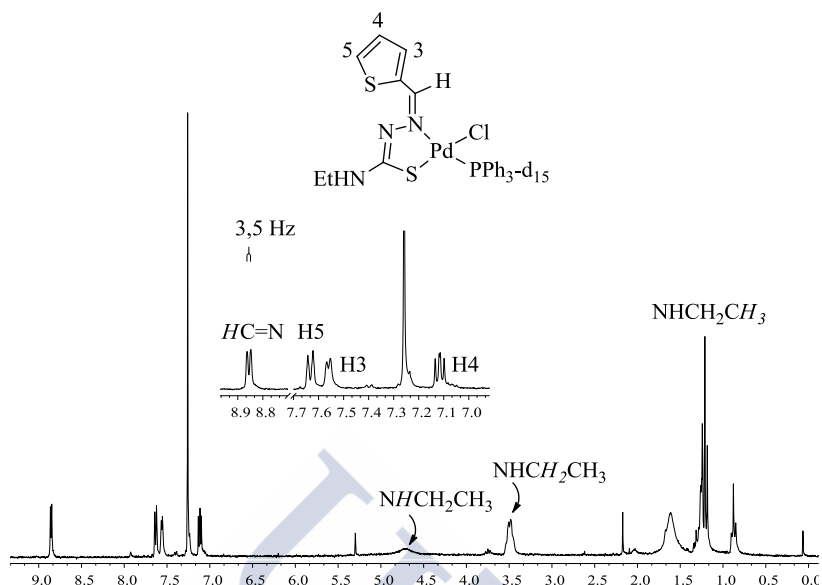
^1H RMN	δ_{H} (H3)	δ_{H} (H4)	δ_{H} (H5)	δ_{H} ($\text{HC}=\text{N}$)
1u ^a	7,40 (d)	7,11 (dd)	7,60 (d)	7,84 (s)
2u ^c	7,27 (d)	7,07 (dd)	7,57 (d)	8,62 (d) (+0,78)
1v ^c	7,72 (d)	7,19 (dd)	7,96 (d)	8,49 (s)
2v ^c	7,55 (d)	7,11 (dd)	7,63 (d)	8,86 (d) (+0,32)
3v ^c	7,55 (d)	7,11 (dd)	7,63 (d)	8,86 (d) (+0,32)

^a Espectro de RMN de ^1H registrado en 250 MHz, CDCl_3 , 298 K. ^b Espectro de RMN de ^1H registrado en 250 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 298 K. ^c Espectro de RMN de ^1H registrado en 400 MHz, CDCl_3 , 298 K.



Espectro 7.5. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ del compuesto **3v**.

³⁴⁵ T. S. Lobana, G. Bawa, G. Hundal, A. P. S. Pannu, R. J. Butcher, B.-J. Liaw, C. W. Liu; *Polyhedron*, **2007**, 26, 4993.



Espectro 7.6. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3 , 298 K) del compuesto **3v**.

7.4.2.4 Difracción de Rayos X

Los análisis de difracción de Rayos X del compuesto **2v** confirman la estructura propuesta. La estructura cristalina, tal y como puede observarse en la **Figura 7.20**, consiste en un complejo mononuclear de Pd(II) donde la tiosemicarbazona actúa como ligando bidentado [N,S]. La esfera de coordinación del metal la completa una molécula de trifenilfosfina en posición *trans* al nitrógeno imínico, y un ligando cloro terminal.

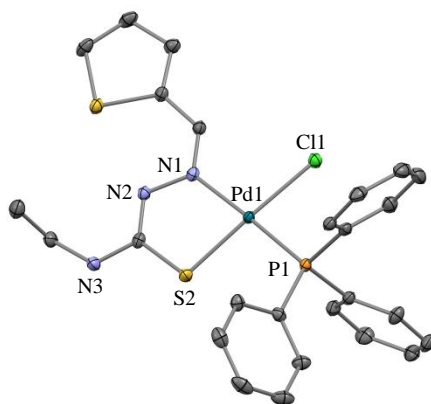


Figura 7.20. Diagrama ORTEP de la estructura cristalina del compuesto **2v**.

El átomo de paladio presenta una geometría plano-cuadrada ligeramente distorsionada donde los ángulos de enlace entre átomos adyacentes en su esfera de coordinación se encuentran dentro del intervalo 83,25 (5)-94,69 (5)°. Como cabe esperar, el valor más pequeño corresponde con el ángulo formado por los átomos N(1)-Pd(1)-S(2) y N(1)-Pd(1)-Cl(1), respectivamente. Puede considerarse que el átomo metálico es prácticamente coplanar con los cuatro átomos adyacentes que forman su esfera de coordinación, ya que tan solo se observa una ligera desviación del plano -0,436 Å- en la posición del ligando cloruro.

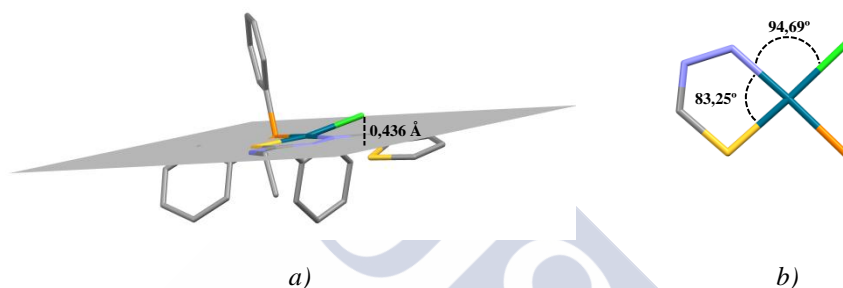


Figura 7.21. Representaciones gráficas de los parámetros más destacables de la estructura cristalina del complejo **2v**. *a)* Desviación del plano formado por los átomos N1-S2-Pd1-P1 y posición del ligando cloruro. *b)* Distorsión de la geometría plano-cuadrada en torno al átomo de paladio y ángulos entre átomos adyacentes.

Las distancias Pd-S [Pd(1)-S(2) = 2,253(6) Å] y C=N [C(5)-N(1) = 1,382(2) Å] están de acuerdo con distancias análogas encontradas en compuestos similares. Las distancias de enlace S-C [S(2)-C(6) = 1,761(2) Å] y N=C [N(2)-C(6) = 1,310(3) Å] son consistentes con un incremento del carácter de enlace simple y doble respectivamente, lo que da lugar a una distancia de enlace S(2)-C(6) mayor y una distancia de enlace N(2)-C(6) menor.

Tabla 7.17. Principales distancias (Å) del complejo **2v**.

Distancias de enlace (Å)

Pd1-N1	2,085(18)	S2-C6	1,761(2)	N2-N1	1,382(2)
Pd1-S2	2,253(6)	S1-C4	1,707(2)	N1-C5	1,293(3)
Pd1-P1	2,259(6)	S1-C1	1,732(2)	N3-C6	1,345(3)
Pd1-Cl1	2,339(6)	N2-C6	1,310(3)	N3-C7	1,464(3)

Tabla 7.18. Principales ángulos de enlace (°) del complejo **2v**.**Ángulos de enlace (°)**

N1-Pd1-S2	83,25(5)	C6-S2-Pd1	97,27(7)	C4-S1-C1	91,51(11)
S2-Pd1-P1	94,13(2)	Pd1-N1-C5	124,29(15)	C6-N2-N1	113,77(17)
N1-Pd1-Cl1	94,69(5)	Pd1-N1-N2	120,54(13)	N2-C6-N3	118,80(19)
P1-Pd1-Cl1	88,31(2)	C5-N1-N2	115,08(18)	N2-C6-S2	124,89(16)

Tal y como puede observarse en la **Tabla 7.17**, la distancia Pd-N en el compuesto **2v** es comparativamente mayor que en la del complejo **1s** -. Esto puede ser debido a que el enlace paladio-nitrógeno en los complejos con trifenilfosfina experimenta un debilitamiento debido a la influencia *trans* que ejerce la fosfina terciaria. Además, puede observarse que la distancia de enlace paladio-fósforo [Pd(1)-P(1) = 2,259(6)] es más corta que el valor obtenido a partir de la suma de sus radios covalentes (2,41 Å) - $r_{AB} = r_A + r_B - 7 (\Delta X)^2$; siendo $r_A = 131$ (pm), $r_B = 110$ (pm) y $\Delta X = 0$ -.

En el empaquetamiento cristalino del complejo **2v** destaca principalmente la interacción π - π intermolecular entre los anillos aromáticos de moléculas vecinas.

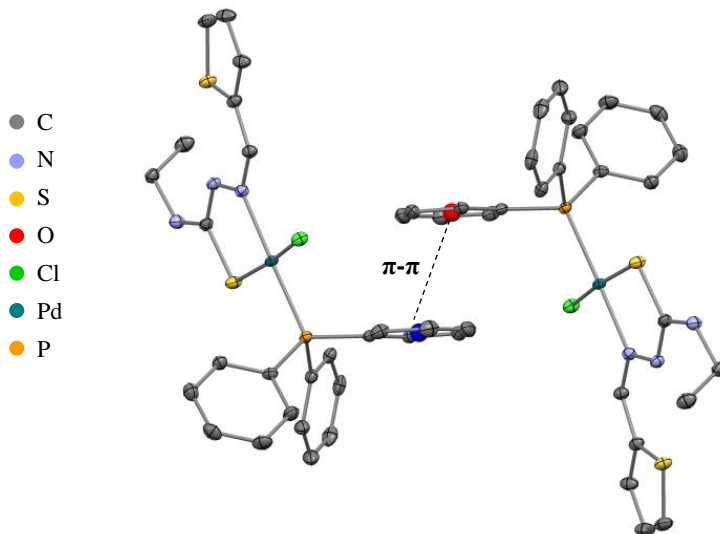
**Figura 7.22.** Vista de la interacción π - π intermolecular presente en el diagrama ORTEP del compuesto **2v**.

Tabla 7.19. Datos cristalográficos de la estructura cristalina del complejo **2v**.

Fórmula empírica	$C_{26}H_{25}ClN_3PPdS_2$
Masa molecular ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	631,57
Temperatura (K)	273(2)
Longitud de onda (\AA)	0,71073
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}$
Dimensiones de la celda unidad	
a (\AA)	9,724(15)
b (\AA)	11,243(17)
c (\AA)	11,767(18)
α ($^\circ$)	83,853(2)
β ($^\circ$)	86,310(2)
γ ($^\circ$)	88,156(2)
Volumen (\AA^3)	1276,0(3)
Z	2
Densidad calculada ($\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$)	1,521
Coeficiente de absorción (mm^{-1})	0,996
F_{000}	592
Tamaño del cristal (mm^3)	0,17 x 0,15 x 0,08
Rango de θ ($^\circ$)	1,74 a 27,56
Intervalo de índices de Miller	$-12 < h < 12, -14 < k < 14, 0 < l < 15$
Reflexiones medidas	5846
Reflexiones independientes	5846 [$R_{\text{int}} = 0,0329$]
Datos / restricciones/ parámetros	5846 / 0 / 308
Calidad del ajuste sobre F^2	0,706
Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	$R_I = 0,0250, wR_2 = 0,0637$
Índices R (todos los datos)	$R_I = 0,0310, wR_2 = 0,0694$

La distancia entre centroides $-d(C_J-C_I)-$ es de 3,93 \AA , por lo que se sitúa dentro del intervalo aceptado para interacciones de este tipo. Salvo en escasas excepciones, el apilamiento π - π *stacking* presenta un ligero desplazamiento de una de las unidades aromáticas con respecto a la otra –lo que se denomina *slipped stacking*– tal y como puede observarse en la **Figura 7.23**.

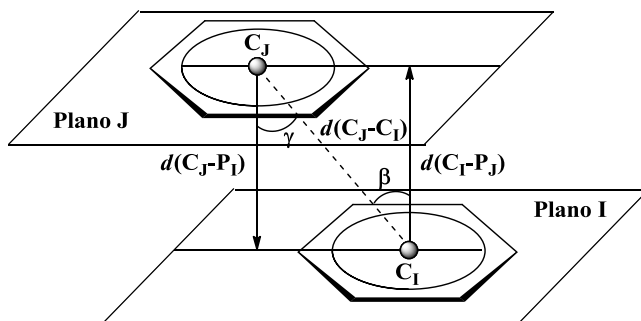


Figura 7.23. Representación gráfica de los parámetros empleados en la descripción de la interacción π - π del compuesto **2v**. Obsérvese que los planos I y J son paralelos. Parámetros: $d(C_J-C_I)$, distancia entre los dos centroides; $d(C_J-P_I)$, distancia entre el centroide del anillo fenilo en el plano J y el plano I; $d(C_I-P_J)$, distancia entre el centroide del anillo fenilo en el plano I y el plano J; β , también denominado ángulo de deslizamiento, define el ángulo comprendido entre la normal del plano I y el vector definido por la distancia entre los centroides I y J; γ , define el ángulo comprendido entre la normal del plano J y el vector definido por la distancia entre los centroides J e I.

Este tipo de disposición no eclipsada se puede cuantificar a través del cálculo del llamado ángulo de desplazamiento, β , cuyo valor en este caso es de $32,3^\circ$. Este valor, que encuentra dentro de los valores aceptados para un apilamiento del tipo π , se puede calcular aplicando la función trigonométrica coseno tal y como se muestra a continuación,

$$\cos \beta = \frac{d(C_I-P_I)}{d(C_J-C_I)} = \frac{3,325 \text{ \AA}}{3,934 \text{ \AA}} = 0,84; \beta = 32,3^\circ$$



CAPÍTULO 8

Actividad Catalítica de los Complejos en la Reacción de Suzuki-Miyaura

8.1 Epígrafe	241
8.2 Reacción de Suzuki-Miyaura	241
8.2.1 Mecanismo	243
8.2.2 Ácidos borónicos y derivados	246
8.2.3 Reactivos electrófilos	246
8.2.4 Sistemas catalíticos	246
8.2.5 Condiciones de reacción	249
8.3 Metodología seguida en los ensayos de actividad catalítica	250
8.3.1 Sistema de reacción	250
8.3.2 Modo de operación	251



Capítulo 8 Actividad Catalítica de los Complejos en la Reacción de Suzuki-Miyaura

8.1 Epígrafe

La reacción de acoplamiento cruzado entre un haluro de arilo y un compuesto organoborado, que conduce a la formación de un nuevo enlace C–C, ha sido extensamente estudiada. Generalmente, requiere de la adición de una base, un precursor de paladio, un ligando y una adecuada elección del disolvente. Los compuestos con enlaces biarílicos ($\text{Ar}_1\text{-Ar}_2$), como triarilos, oligoarilos o poliarilos forman una gran variedad de compuestos orgánicos. Cabe destacar que los biarilos son subestructuras habituales en una gran cantidad de productos naturales, al igual que en numerosos compuestos farmacéuticos y agroquímicos biológicamente activos.

Por todo esto la formación de este tipo de enlace C–C es un tema de gran interés y existen una gran variedad de reacciones que dan lugar a su formación, siendo las más importantes las reacciones de acoplamiento de dos precursores arílicos catalizadas por metalesde transición entre las que destacan las reacciones de Heck,^[346-349] Suzuki,^[347,348] Stille^[350] y Sonogashira.^[351,352]

8.2 Reacción de Suzuki-Miyaura

La reacción de Suzuki-Miyaura^[353] consiste en el acoplamiento cruzado, generalmente catalizado por paladio, de compuestos organoborados –ácidos borónicos o derivados de estos como trifluoroboratos de potasio y ésteres borónicos– con electrófilos –haluros o pseudohaluros orgánicos– (**Figura 8.1**) para la formación de enlaces C–C.^[354,355]

³⁴⁶ J. Dupont, C. S. Consorti, J. Spencer; *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)*, **2005**, 105, 2527.

³⁴⁷ I. Omae; *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, 248, 995.

³⁴⁸ R. B. Bedford, C. S. J. Cazin, D. Holder; *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, 248, 2283.

³⁴⁹ N. Selander, B. Willy, K. J. Szabo; *Angew Chem Int Ed Engl*, **2010**, 49, 4051.

³⁵⁰ S. Ogo, Y. Takebe, K. Uehara, T. Yamazaki, H. Nakai, Y. Watanabe, S. Fukuzumi; *Organometallics*, **2006**, 25, 331.

³⁵¹ B. Inés, R. SanMartin, F. Churrua, E. Domínguez, M. K. Urtiaga, M. I. Arriortua; *Organometallics*, **2008**, 27, 2833.

³⁵² I. Moreno, R. SanMartin, B. Inés, F. Churrua, E. Domínguez; *Inorg. Chim. Acta*, **2010**, 363, 1903.

³⁵³ N. Miyaura, A. Suzuki; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1979**, 866.

³⁵⁴ A. Suzuki; *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 576, 147.

³⁵⁵ A. Fihri, M. Bouhrara, B. Nekoueishahraki, J.-M. Basset, V. Polshettiwar; *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 5181.

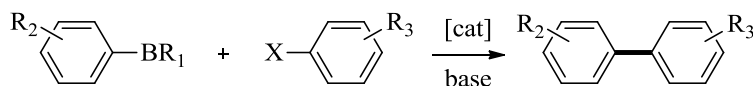


Figura 8.1. Reacción de acoplamiento cruzado de Suzuki-Miyaura donde, X = F, Cl, Br, I o OTf y R₁ = B(OH)₂, B(OR)₂, KF₃..

El acoplamiento entre organoboranos y haluros de arilo, fue descubierto por Negishi en 1978, mientras realizaba un estudio sobre el acoplamiento entre una serie de alquenilmetales con yodobenceno.^[356] Sin embargo, no fue hasta 1979, cuando Suzuki y Miyaura realizaron el primer acoplamiento cruzado entre ésteres alquenilborónicos y varios arilhaluros.^[353] Tan solo dos años más tarde, en 1981, publicaron el primer acoplamiento entre un ácido arilborónico y arilhaluros (**Figura 8.2**).^[357]

De este estudio se desprende que el éxito de la reacción depende de, entre otros factores, de la naturaleza de la base, del sustrato halogenado y del disolvente.

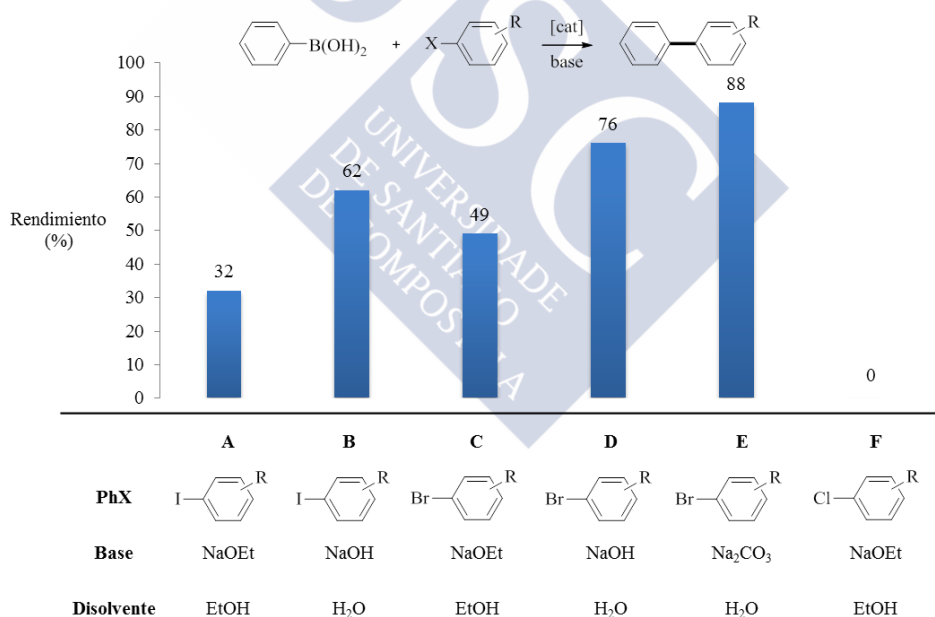


Figura 8.2. Rendimientos obtenidos en la reacción de acoplamiento descrita y desarrollada por Suzuki *et al.* en 1981 empleando diferentes condiciones.^[357] Condiciones de reacción: 1,0 mmol de haluro de arilo, 1,1 mmol de ácido fenilborónico, 3 % molar de Pd(PPh₃)₄ y 2 mmol de base.

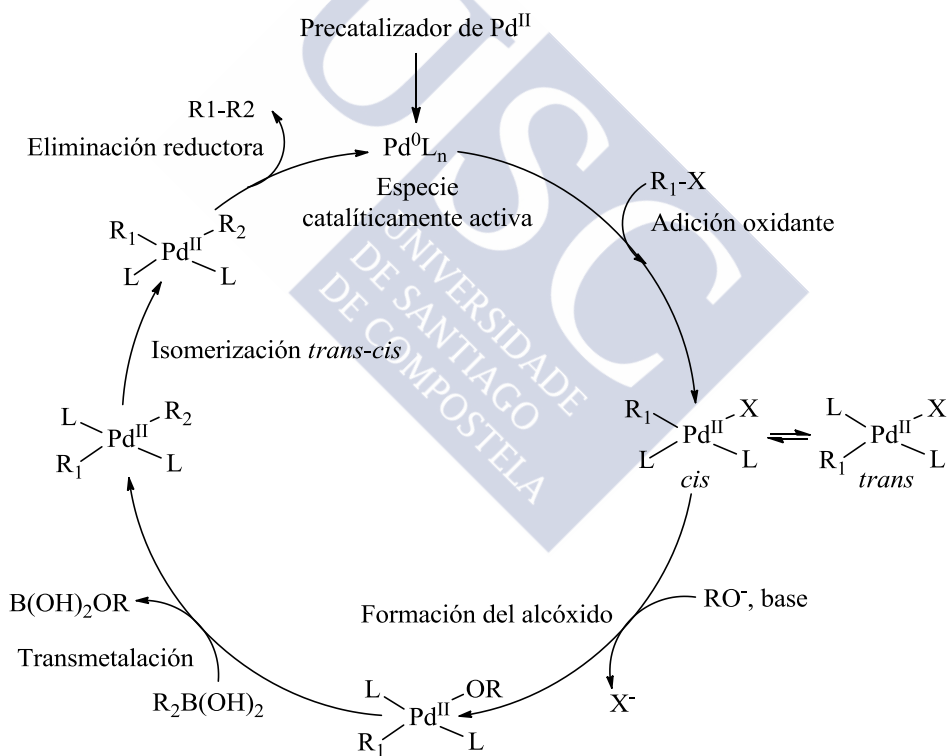
³⁵⁶ E. Negishi, A. O. King, N. Okukado; *J. Org. Chem.*, **1977**, 42, 1821.

³⁵⁷ N. Miyaura, T. Yanagi, A. Suzuki; *Synth. Commun.*, **1981**, 11, 513.

En la bibliografía, se han publicado numerosos estudios que corroboran los ensayos de Suzuki y colaboradores quienes detectaron que el éxito del proceso está íntimamente ligado a estos tres factores.^[357]

8.2.1 Mecanismo

Para el ciclo catalítico de la reacción de Suzuki-Miyaura existen dos hipótesis. Algunos autores establecen un ciclo de Pd(0)/Pd(II) y otros Pd(II)/Pd(IV). Hasta el momento la propuesta más aceptada es la de un ciclo Pd(0)/Pd(II) que consta principalmente de tres etapas fundamentales: la adición oxidante del electrófilo al catalizador de Pd(0) –etapa determinante de la velocidad de reacción–, la transmetalación entre el complejo de paladio (II) y el organoborano, y por último, la eliminación reductora del complejo de paladio (II) para dar lugar al producto acoplado con recuperación del catalizador.



R = arilo, alquino o alquilo

X = halógeno o triflato

Figura 8.3. Ciclo catalítico Pd(0)/Pd(II) propuesto para el acoplamiento C–C en medio básico.

8.2.1.1 Formación de la especie catalíticamente activa

En primer lugar se produce la activación del catalizador mediante la transformación del precatalizador de Pd(II), de 16 o 18 electrones, en la especie catalíticamente activa, Pd(0) de 14 electrones.^[358] Esta especie se forma por la pérdida de algunos ligandos. Es una especie muy reactiva y es la que participa en el ciclo catalítico.

8.2.1.2 Adición oxidante

En esta etapa, la especie catalíticamente activa sufre una adición oxidante del sustrato R_1X . Esta es la etapa determinante de la velocidad del ciclo catalítico, ya que el resto de etapas son más rápidas.^[359] El complejo *cis* que se forma inicialmente está en equilibrio con su isómero *trans*. El metal aumenta en dos unidades su estado de oxidación en esta etapa. En la mayoría de los casos también aumenta su índice de coordinación, excepto algunos casos en los que se produce un intercambio de ligandos; esto último ocurre especialmente con ligandos de tipo iónico o radicalario. La naturaleza del electrófilo R_1X también es determinante en esta etapa. Normalmente el electrófilo es un haluro de arilo o 1-haluro-alquénilo. Los sustituyentes del electrófilo condicionan la adición oxidante de forma que un grupo aceptor de electrones aumenta su reactividad mientras que los grupos dadores de carga la disminuyen. Otro factor que condiciona la velocidad de esta etapa es la naturaleza de X. La reactividad de los haluros aumenta a medida que la fortaleza del enlace C–X desciende siguiendo el orden $R_1I > R_1Br > R_1Cl$.^[360] Por otro lado los haluros de arilo son más reactivos que los de alquilo, en este caso el factor determinante no es la fortaleza del enlace C–X sino la mayor electronegatividad del carbono con hibridación sp^2 respecto al carbono sp^3 unido al haluro.^[361]

8.2.1.3 Transmetalación

Esta etapa engloba la formación del alcóxido. Los mecanismos de adición oxidante y de eliminación reductora son bien conocidos y además, son procesos comunes para todas las reacciones de acoplamiento cruzado de compuestos organometálicos. La transmetalación es menos conocida debido en parte a la rapidez del proceso y a que el mecanismo es altamente dependiente del reactivo organoborado empleado. Por todo ello, existen distintas hipótesis sobre el

³⁵⁸ A. A. C. Braga, G. Ujaque, F. Maseras; *Organometallics*, **2006**, 25, 3647.

³⁵⁹ U. Christmann, R. Vilar; *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2005**, 44, 366.

³⁶⁰ I. D. Hills, M. R. Netherton, G. C. Fu; *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2003**, 42, 5749.

³⁶¹ D. J. Cardenas; *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2003**, 42, 384.

mecanismo de esta etapa aunque todas ellas coinciden en la necesidad de emplear una base. Una de las hipótesis para explicar el papel de la base supone que se forman boratos a partir de los reactivos organoborados produciéndose boro tetracoordinado, aumentando su capacidad de transmetalación.^[362] Otra hipótesis expuesta por Suzuki y Miyaura en 1979^[363] supone que la base reacciona con el complejo de Pd(II) formado tras la adición oxidante obteniéndose un complejo Pd(II)-alcoxi por el intercambio de ligandos entre ambos. El halógeno es fácilmente desplazado por grupos como alcoxi, hidroxilo o acetoxi para dar complejos del tipo R-Pd(II)-OR. Este complejo reacciona fácilmente con el reactivo organoborado.

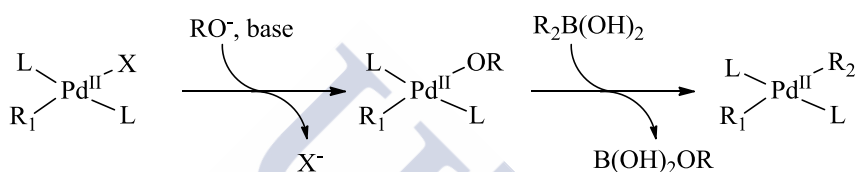


Figura 8.4. Transmetalación mediante formación de alcóxidos.

De esta forma la transmetalación posterior está muy favorecida debido a la facilidad con la que se produce el intercambio de RO^- entre el complejo de Pd(II)-alcoxi y el reactivo organoborado. En la actualidad varios estudios coinciden en que esta última hipótesis parece la más acertada.^[364-366]

8.2.1.4 Eliminación reductora

El último paso del ciclo catalítico es la eliminación reductora mediante la cual se forma el enlace C-C. A partir de la especie formada en la etapa anterior, $\text{R}_1\text{-Pd(II)-R}_2$, y regenera la especie inicial de Pd(0). Una de las condiciones para que la eliminación reductora se produzca es que los derivados R_1 y R_2 estén en posición *cis*,^[367] por ello, antes de esta etapa se produce la isomerización *cis-trans*.

³⁶² E. Negishi; *Aspects of Mechanism and Organometallic Chemistry*, J. H. Ed., New York, **1978**, 285.

³⁶³ N. Miyaura, K. Yamada, A. Suzuki; *Tetrahedron Lett.*, **1979**, 3437.

³⁶⁴ B. P. Carrow, J. F. Hartwig; *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 2116.

³⁶⁵ A. J. J. Lennox, G. C. Lloyd-Jones; *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2013**, 52, 7362.

³⁶⁶ M. A. Ortuno, A. Lledos, F. Maseras, G. Ujaque; *ChemCatChem*, **2014**, 6, 3132.

³⁶⁷ C. Amatore, A. Jutand, G. Le Duc; *Chem. - Eur. J.*, **2011**, 17, 2492.

8.2.2 Ácidos borónicos y derivados

Una de las principales ventajas que presenta la reacción de Suzuki-Miyaura es que emplea especies organoboradas como precursores. Se trata de compuestos térmicamente muy estables, inertes al agua y al aire, y que se preparan y manejan de forma sencilla; a ello hay que añadir la gran selectividad que presentan en las reacciones de acoplamiento.

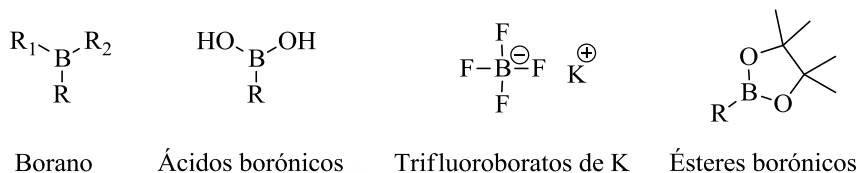


Figura 8.5. Derivados borados utilizados en la reacción de Suzuki-Miyaura.

Aunque hasta la fecha son numerosos los estudios que apuntan al uso de ácidos borónicos como especie nucleófila en la reacción de *cross-coupling*, existen diversos trabajos donde esta reacción transcurre a través de nuevos derivados de boro tales como ésteres borónicos y alquilboranos. Estos últimos compuestos –más estables que los propios ácidos de los que derivan– son menos reactivos en acoplamiento cruzado y requieren del uso de bases más fuertes y condiciones acuosas; han dado lugar a buenos rendimientos en la síntesis de biarilos estéricamente impedidos.

8.2.3 Reactivos electrófilos

Los electrófilos más comunes utilizados en las reacciones de acoplamiento cruzado catalizadas por metales de transición son los haluros y triflatos de arilo siendo el orden de reactividad $I > OTf > Br > Cl$. A la vista de esta secuencia, los cloruros de arilo son los que menor reactividad presentan frente al proceso de adición oxidante,^[368] pero también son los que presentan menor coste y mayor disponibilidad y estabilidad.

8.2.4 Sistemas catalíticos

Existe una gran variedad de compuestos y sustancias que actúan como catalizadores o precatalizadores en la reacción de Suzuki-Miyaura. Con todo, los sistemas catalíticos más activos y que mejores resultados han mostrado en esta reacción son los de paladio y pueden agruparse fundamentalmente en tres

³⁶⁸ F. Barrios-Landeros, B. P. Carrow, J. F. Hartwig; *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 8141.

categorías: catalizadores de paladio sin ligandos externos, con ligandos fosforados o *N*-heterocíclicos y los paladacilos.

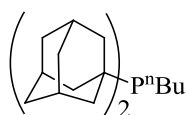
8.2.4.1 Catalizadores de paladio sin ligandos externos

A pesar de que se han descrito ejemplos de reacciones de *cross-coupling* en ausencia de ligando, generalmente la reacción de *cross-coupling* de Suzuki-Miyaura se realiza empleando como catalizadores complejos de paladio que poseen ligandos externos –fundamentalmente fosfinas o *N*-heterocíclicos–. Estos sistemas, además de ser difíciles de preparar y de recuperar del medio de reacción, suelen presentar un elevado coste. Por ello, en ocasiones el acoplamiento de Suzuki-Miyaura puede ser llevado a cabo en ausencia de ligandos auxiliares empleando únicamente una sal de paladio como catalizador –Pd(OAc)₂, Pd(PPh₃)₄, Pd₂dba₃, Pd(AAEMA)₂ (AAEMA = forma desprotonada del 2-(acetoacetoxi)etil metacrilato), entre otros–. Esta metodología fue desarrollada por primera vez y de forma independiente por Beletskaya^[369] y Jeffery.^[370]

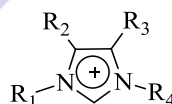
8.2.4.2 Catalizadores o precatalizadores de paladio con ligandos externos

Generados in situ

A lo largo de los años se han diseñado un gran número de ligandos que en combinación con sales de paladio producen en el medio de reacción un catalizador eficiente con el que lograr la reacción de acoplamiento C–C. Entre ellos destacan –por su eficacia, accesibilidad y estabilidad– los ligandos fosfinas –voluminosos y ricos en electrones como P(*t*-Bu)₃, PCy₃ y el catalizador de Beller^{–[371-373]} o los ligandos *N*-heterocíclicos –como la sal de imidazolio–, ya que facilitan la etapa de adición oxidante en el ciclo catalítico y la posterior eliminación reductora.



Catalizador de Beller



Sal de imidazolio

Figura 8.6. Ligandos fosforados y nitrogenados.

³⁶⁹ I. P. Beletskaya; *J. Organomet. Chem.*, **1983**, 250, 551.

³⁷⁰ T. Jeffery; *Tetrahedron Lett.*, **1985**, 26, 2667.

³⁷¹ A. F. Littke, G. C. Fu; *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 6989.

³⁷² G. C. Fu; *Acc. Chem. Res.*, **2008**, 41, 1555.

³⁷³ A. Zapf, A. Ehrentraut, M. Beller; *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2000**, 39, 4153.

Paladaciclos

Los primeros catalizadores que se utilizaron para llevar a cabo la reacción de Suzuki-Miyaura entre haluros de arilo y ácidos borónicos fueron los paladaciclos.^[374] Tres son los principales tipos de paladaciclos más activos para el acoplamiento: paladaciclos fosforados, paladaciclos sulfurados y paladaciclos nitrogenados.

En esta reacción de *cross-coupling* se han utilizado una gran variedad de complejos ciclopaladados en los cuales el fósforo actúa como átomo donador –paladaciclos fosforados–.^[375] Estos complejos pueden clasificarse a su vez en complejos de tipo PC –entre los que destacan los derivados de ligandos fosfinas, fosfitos y fosfinitos (**Figura 8.7, 1**)– y en complejos tipo pinza o PCP (**Figura 8.7, 2**).

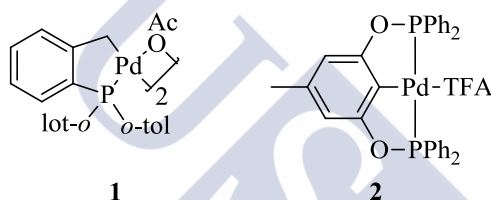


Figura 8.7. Ejemplos de paladaciclos fosforados catalizadores de la reacción de Suzuki.

El complejo ciclometalado **1** fue el primer paladaciclo descrito como catalizador en la reacción de Suzuki y fue sintetizado por Herrman, después de observar que este tipo de compuestos eran eficaces en la reacción de Heck.^[376] Bedford publicó en el año 2000 la síntesis del complejo **2** tipo pinza y describió su actividad para catalizar el acoplamiento de cloruros de arilo desactivados.^[377]

Por lo que respecta a los paladaciclos sulfurados –precatalizadores[†] ciclopaladados en los cuales el átomo de azufre actúa como átomo donador– mostraron ser activos algunos como los que se muestran a continuación, **Figura 8.8, 3 y 4**. Entre ellos, el bencil-*tert*-butiltioéter **3** fue publicado por

³⁷⁴ J. Dupont, M. Pfeffer; *Palladacycles*, Wiley-VCH, **2008**.

³⁷⁵ V. V. Dunina, O. N. Gorunova; *Russ. Chem. Rev.*, **2004**, 73, 309.

³⁷⁶ W. A. Herrmann, C. Brossmer, K. Oefele, C.-P. Reisinger, T. Priermeier, M. Beller, H. Fischer; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 1844.

³⁷⁷ R. B. Bedford, S. M. Draper, P. Noelle Scully, S. L. Welch; *New J. Chem.*, **2000**, 24, 745.

[†] En algunos compuestos la especie activa no es la especie inicial, pero es esta especie la que libera la forma activa en el ciclo catalítico.

Dupont como un eficaz precursor catalítico para el acoplamiento de cloruros de arilo activados con ácido fenilborónico.^[378]

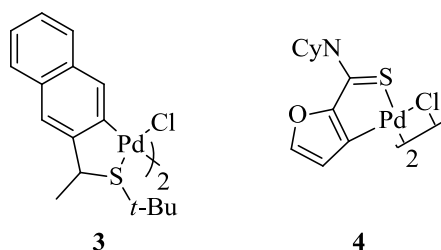


Figura 8.8. Ejemplos de paladaciclos sulfurados catalizadores de la reacción de Suzuki.

Los paladaciclos nitrogenados han mostrado ser los más activos en la reacción de Suzuki-Miyaura. Su empleo en esta reacción, tuvo sus inicios con el complejo derivado de imina desarrollado por Milstein en 1999 (**Figura 8.9, 5**).^[379] Un año después de presentar el complejo **2**, Bedford y su grupo presentan azapaladaciclos monoméricos **6** y **7** (**Figura 8.9**),^[380,381] a partir de los correspondientes dímeros mediante reacción con triciclohexilfosfina. Estos últimos aductos monoméricos se han mostrado muy eficaces en el acoplamiento cruzado de Suzuki-Miyaura.

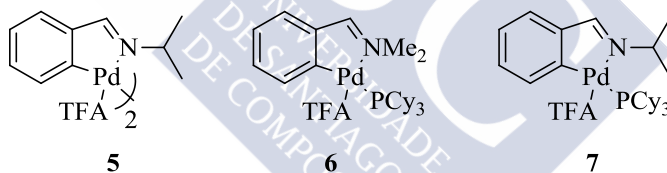


Figura 8.9. Ejemplos de paladaciclos nitrogenados catalizadores de la reacción de Suzuki.

8.2.5 Condiciones de reacción

Desde hace tiempo, se ha tomado más conciencia ambiental en el diseño y elaboración de las rutas sintéticas. Así, se han destinado grandes esfuerzos en el desarrollo de nuevas metodologías para la formación de enlaces arilo-arilo en disolventes menos tóxicos que el benceno, como tolueno, tetrahidrofurano, dimetilformamida, dioxano... e incluso agua.

³⁷⁸ D. Zim, A. L. Monteiro, J. Dupont; *Tetrahedron Lett.*, **2000**, 41, 8199.

³⁷⁹ H. Weissman, D. Milstein; *Chem. Commun. (Cambridge)*, **1999**, 1901.

³⁸⁰ D. A. Albisson, R. B. Bedford, P. Noelle Scully, S. E. Lawrence; *Chem. Commun. (Cambridge)*, **1998**, 2095.

³⁸¹ R. B. Bedford, C. S. J. Cazin; *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)*, **2001**, 1540.

Por lo general la reacción requiere calentamiento, pero existen numerosos ejemplos en los cuales la reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente.

Otra condición fundamental para el éxito de estas reacciones es la base. Las bases empleadas principalmente son alcóxidos, fluoratos, carbonatos y fosfatos con distintos contraiones.^[382]

Por otro lado, los tiempos de reacción son muy variables – pudiendo ir desde pocos minutos a varios días– ya que dependen de los sustratos, de las bases, catalizadores, temperaturas y disolventes empleados.

8.3 Metodología seguida en los ensayos de actividad catalítica

8.3.1 Sistema de reacción

Para una rápida y precisa comparación de las reacciones llevadas a cabo con los distintos catalizadores usados, se adoptó un sistema de reacción en paralelo, empleando para ello un carrusel de reacción Ralleys® de 12 posiciones.

Tal y como se ve en la **Figura 8.10**, el carrusel está compuesto por dos bloques separados entre sí por unos 5 cm. El bloque inferior encaja en una placa calefactora, a través de la cual se controla la velocidad de agitación y la temperatura –desde temperatura ambiente hasta 220 °C– de hasta doce reacciones simultáneamente. El bloque superior, enfriado por una corriente de agua, proporciona una refrigeración eficiente a todos los tubos; minimizando la evaporación y pérdida del disolvente. Además, su sistema de distribución de gas radial combinado con tapas individuales estancas atornilladas directamente en cada tubo de reacción, permite distribuir gas inerte a los 12 tubos de reacción; lo cual es ideal para realizar reacciones que requieren de un ambiente sin aire y sin humedad.

Entre ambas bases se ubican los doce tubos de reacción –con volumen de 5 a 20 cm³– que maximizan la transferencia de calor desde la base con calefacción hasta la cabeza de reflujo asegurando así que todos los tubos se calientan y se enfrían a la misma velocidad. El tapón que cierra cada tubo contiene un válvula para controlar el flujo de gas y el vacío, además de un septum para inyectar o extraer disolventes del tubo de reacción.

³⁸² C. Amatore, G. Le Duc, A. Jutand; *Chem. - Eur. J.*, **2013**, *19*, 10082.



Figura 8.10. Carrusel de reacción Radleys® de doce posiciones.

8.3.2 Modo de operación

8.3.2.1 Protocolo de reacción

La reacción se lleva a cabo en los tubos del carrusel, cargando las cantidades apropiadas de haluro de arilo, de ácido fenilborónico, de base y de catalizador. En el caso de que la reacción se lleve a cabo en atmósfera inerte, se cierra el tubo Radleys® y se realizan tres secuencias de vacío/nitrógeno. Posteriormente, se añade la cantidad apropiada de disolvente bajo corriente de nitrógeno y se deja en agitación a la temperatura adecuada y durante el tiempo requerido.

Pasado el tiempo de reacción, se retiran los tubos del carrusel y se dejan enfriar a temperatura ambiente. A continuación se detiene la reacción (quenching con HCl(aq) 0,1 M) y el compuesto acoplado se extrae con la cantidad apropiada de diclorometano. Se eliminan los posibles restos de agua con sulfato sódico anhidro y la fase orgánica se lleva a sequedad a vacío. Al residuo se le realiza un RMN de ^1H para determinar el grado de conversión obtenido.

8.3.2.2 Seguimiento de las reacciones mediante RMN de ^1H

El grado de conversión de las reacciones se mide mediante RMN de ^1H , tomando como referencia la intensidad de la señal correspondiente a los protones de los grupos sustituyentes del haluro de arilo y comparándolo con la intensidad del mismo grupo correspondiente al producto acoplado.

A continuación, a modo de ejemplo se detalla el estudio de RMN de ^1H que se obtendría para la reacción que se muestra en la **Figura 8.11**.

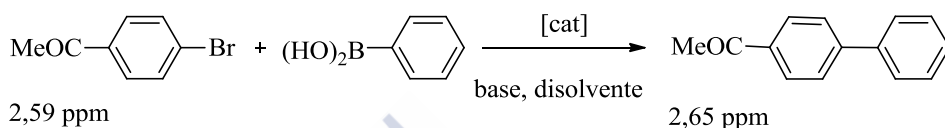


Figura 8.11. Reacción ejemplo para el cálculo de conversión.

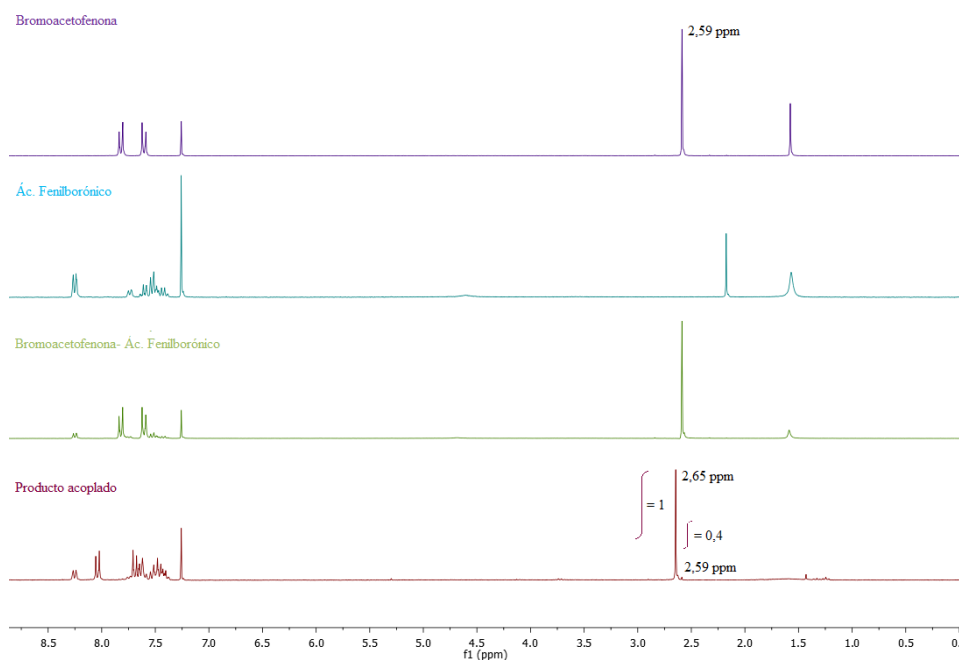


Figura 8.12. Apilamiento de los espectros de los reactivos y del producto acoplado. Cálculo de conversión.

La señal del grupo metoxilo correspondiente al producto acoplado integra por una unidad –por convenio–, mientras que la señal correspondiente al grupo metoxilo del bromuro de arilo de partida integrará por un valor que depende de

la conversión. Así pues, para obtener el grado de conversión basta con aplicar la fórmula que se muestra a continuación:

$$\% \text{ Conversión} = \frac{\text{Integral de producto acoplado}}{\text{Integral de producto de partida} + \text{Integral de producto acoplado}} \times 100$$

Así para el caso concreto del ejemplo mostrado tendríamos una conversión del 96%.

8.3.2.3 Diseño de los experimentos

Para estudiar la actividad catalítica en la reacción de acoplamiento cruzado de los complejos sintetizados en este trabajo, se plantea un proceso basado en evaluaciones sucesivas de los posibles catalizadores (**Figura 8.14**) por medio de ensayos de complejidad creciente (la **Figura 8.13** muestra, a modo de ejemplo, el esquema general seguido). En estos ensayos además del catalizador se modifican diferentes variables de reacción que pudieran influir en su comportamiento –sustituyentes del haluro de arilo, la temperatura, la base, el disolvente y el tiempo de reacción–.

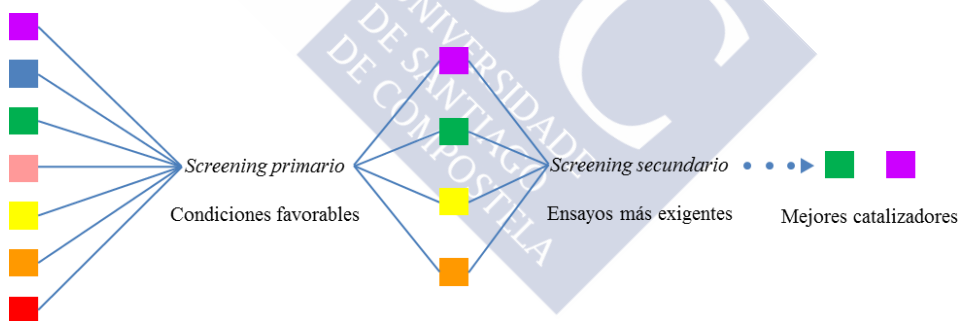


Figura 8.13. Esquema seguido en el diseño de experimentos.

Así, inicialmente y bajo las condiciones más favorables, se evalúa a través de un *screening primario* la capacidad de los posibles catalizadores para llevar a cabo el acoplamiento de Suzuki-Miyaura entre compuestos organoborados y haluros de arilo. El resultado de estos primeros ensayos sirve para cribar los candidatos que presenten menor actividad catalítica. Posteriormente, con aquellos compuestos que permitan obtener en estas condiciones porcentajes de conversión superiores al 90 %, se realizan ensayos más exigentes –*screening secundarios*–.

Screening primario. Evaluaciones preliminares.

Se evalúa la actividad catalítica de los compuestos mostrados en la **Figura 8.14** en la reacción de acoplamiento C-C entre bromoacetofenona –R = COMe, grupo activante o aceptor de carga que favorece la reacción de Suzuki-Miyaura– y ácido fenilborónico, utilizando THF:H₂O como disolvente y fosfato potásico como base. Las pruebas se llevan a cabo para tiempos de 24 h y temperatura de 80 °C.

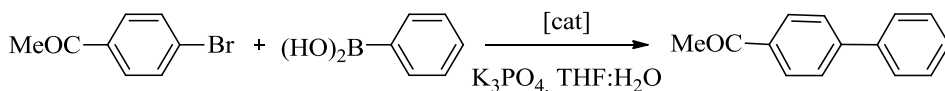


Tabla 8.1. Ensayos de actividad catalítica de los complejos en la reacción de Suzuki-Miyaura.

Catalizadores comerciales

Catalizador	T (°C)	t (h)	Conv. (%)	Catalizador	T (°C)	t (h)	Conv. (%)
Pd(OAc)₂	80	24	100	Pd(PPh₃)₄	80	24	100

Derivados de bases de Schiff Tridentadas

Catalizador	T (°C)	t (h)	Conv. (%)
1a	80	24	64
1c	80	24	67
2c	80	24	74
3a	80	24	82
4a	80	24	66
5b	80	24	58
7c	80	24	88

Derivados de diiminas [C,N,N,C]

Catalizador	T (°C)	t (h)	Conv. (%)
3p	80	24	95
3q	80	24	97
3r	80	24	93
4q	80	24	63
5q	80	24	99
6q	80	24	97
7q	80	24	72

Derivados de diiminas [N,C,C,N]

Catalizador	T (°C)	t (h)	Conv. (%)
1j	80	24	47
1bi	80	24	52
2ai	80	24	90
2j	80	24	83
3ai	80	24	98
3j	80	24	78
3i	80	24	100

Derivados de tiosemicarbazonas [N,S]

Catalizador	T (°C)	t (h)	Conv. (%)
1s	80	24	96
1t	80	24	92
1u	80	24	100
1v	80	24	93
2u	80	24	91
2v	80	24	95
3v	80	24	94

Condiciones de reacción: 0,1 mmol de haluro, 1,2 eq. de ácido fenilborónico, 2 eq. de base, en 3mL de THF:H₂O (2:1) y 2 mol% cat.

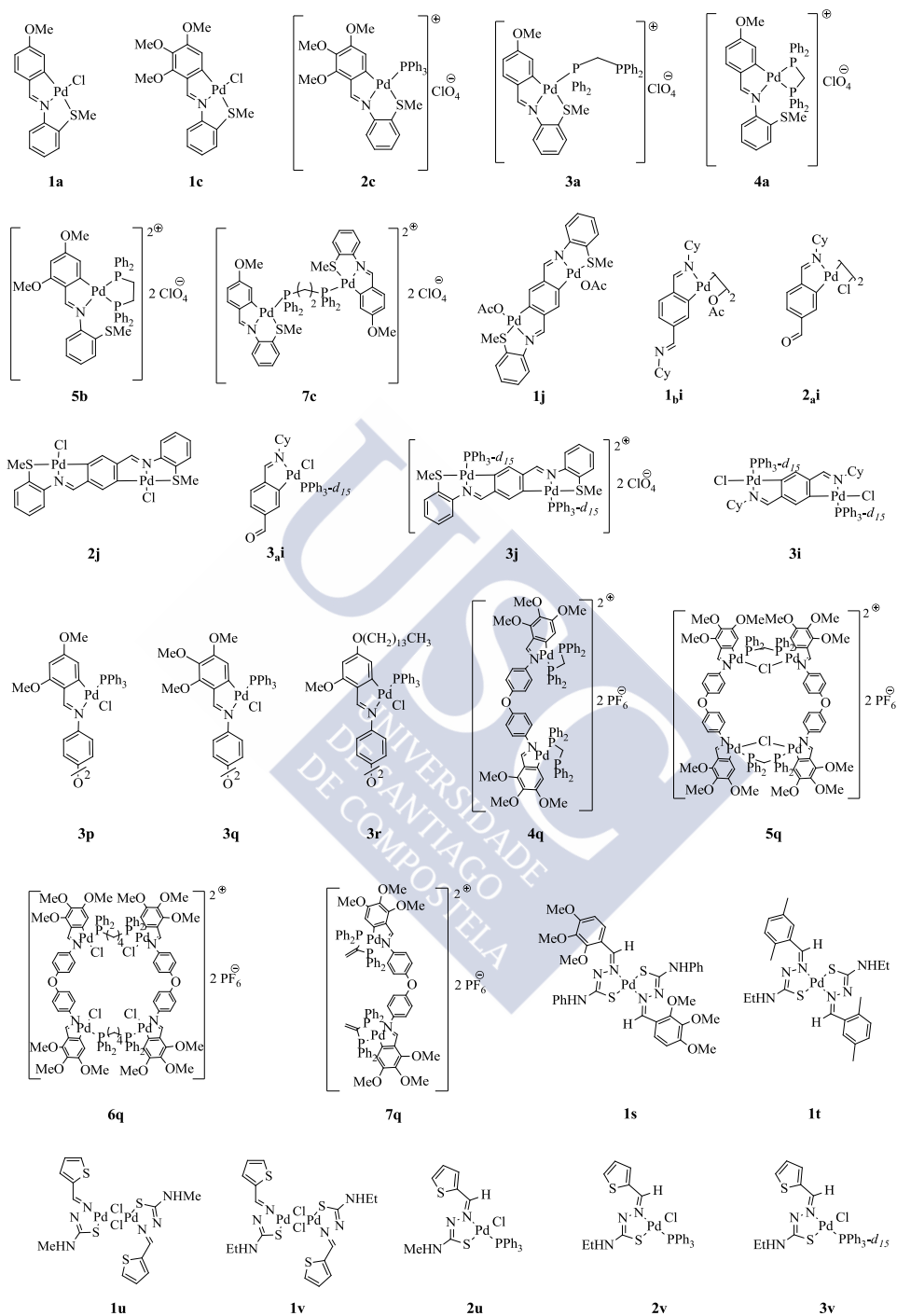


Figura 8.14. Catalizadores sintetizados y empleados en los ensayos de actividad.

Tras estudiar la actividad de estos catalizadores en estas condiciones y debido a la gran diversidad de combinaciones entre los complejos y las diferentes variables, en la **Tabla 8.1** solamente se recogen aquellos resultados más destacados, descartando así los complejos con baja o nula actividad en el proceso.

Basándose en los resultados obtenidos se puede comprobar que el ligando orgánico del cual proviene el compuesto no es significativamente determinante en su actividad catalítica. Por el contrario, sí parece influir tanto la estructura como los ligandos auxiliares. Así, a la vista de los resultados se puede concluir que los compuestos con ligandos acetato **1j** y **1bi** presentan una actividad catalítica mucho menor que el resto de los compuestos ensayados. Lo mismo ocurre con los compuestos con ligandos dppm, dppe o vdpp **4a**, **5b**, **4q** y **7q**. Estos puede deberse a la naturaleza quelatante de estos ligandos. Así, el complejo formado posee una elevada estabilidad, lo cual dificulta su interacción con los sustratos y por tanto esto se ve reflejado en una menor actividad catalítica. Este hecho también se observa para los complejos **1a** y **1c** donde el átomo metálico se encuentra coordinado a dos anillos quelato de cinco miembros lo que confiere una gran estabilidad al sistema.

A estos le siguen en actividad los compuestos con trifenilfosfina **2c**, **3p**, **3r**, **3ai**, **3j** y **3i**; destaca el resultado que ha dado en la reacción ensayada el compuesto **3i**. Además, puede observarse que la actividad catalítica de **3j** es comparable a la de **2c** ya que ambos poseen una estructura similar. Los compuestos con ligando difosfina puente **7c**, **5q** y **6q**, también presentan buenos resultados.

La familia de compuestos que mejores resultados ha dado han sido los compuestos con el paladio unido al ligando en forma bidentada [*N,S*] **1s-3v**.

Screening secundarios

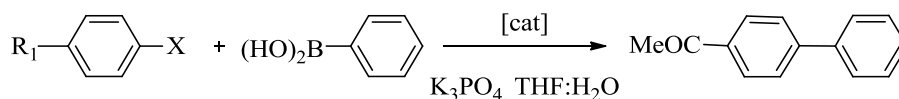


Figura 8.15. Esquema de reacción. Condiciones: 0,1 mmol de haluro, 1,2 eq. de ácido fenilborónico, 2 eq. de base, en 3mL de THF:H₂O (2:1) y 2 mol% cat.

Tabla 8.2. Ensayos de actividad catalítica de los complejos en la reacción de Suzuki-Miyaura.

Catalizadores comerciales

Catalizador	R ₁	X	T (°C)	t (h)	Conv. (%)
Pd(OAc)₂	OMe	Br	80	24	64
Pd(PPh₃)₄	OMe	Br	80	24	67
Pd(OAc)₂	COMe	Cl	80	24	56
Pd(PPh₃)₄	COMe	Cl	80	24	55

Derivados de diiminas [N,C,C,N]

Catalizador	R ₁	X	T (°C)	t (h)	Conv. (%)
3_ai	OMe	Br	80	6	92
3_ai	OMe	Br	rt	24	51
3_ai	COMe	Cl	80	24	42
3i	OMe	Br	80	2	99
3i	OMe	Br	rt	2	72
3i	COMe	Cl	80	24	56

Derivados de diiminas [C,N,N,C]

Catalizador	R ₁	X	T (°C)	t (h)	Conv. (%)
3q	OMe	Br	80	24	93
3q	COMe	Cl	80	24	10
5q	OMe	Br	80	24	100
5q	OMe	Br	80	4	96
5q	OMe	Br	rt	24	79
5q	COMe	Cl	80	24	40
6q	OMe	Br	80	6	48
6q	COMe	Cl	80	24	0

Derivados de tiosemicarbazonas [N,S]

Catalizador	R ₁	X	T (°C)	t (h)	Conv. (%)
1s	OMe	Br	80	24	92
1s	COMe	Cl	80	24	12
1u	OMe	Br	80	24	96
1u	OMe	Br	rt	24	89
1u	COMe	Cl	80	24	30

Condiciones de reacción: 0,1 mmol de haluro, 1,2 eq. de ácido fenilborónico, 2 eq. de base, en 3mL de THF:H₂O (2:1) y 2 mol% cat.

Con los catalizadores que ofrecieron mejores resultados en el primer screening se realizó una segunda serie –screening secundario– en condiciones menos favorables, utilizando bromoanisol y 4-cloroacetofenona –R = OMe, grupo desactivante o donador de carga que dificulta la reacción de Suzuki-Miyaura– durante 24 h a 80 °C. Para aquellos compuestos que ofrecieron buenos resultados en estas condiciones se acortó el tiempo de reacción y se disminuyó la temperatura.

En la **Tabla 8.2** se muestran los resultados de conversión obtenidos en screening secundarios. Como se puede observar se han realizado pruebas con bromuros y cloruros tanto activados como desactivados. En el caso de usar bromuros desactivados la reacción transcurre casi completamente en tiempos de reacción cortos. En el caso de utilizar cloruros desactivados como el 4-cloroanisol, no se obtienen buenas conversiones.

Algunos catalizadores mejoran el rendimiento conseguido por los catalizadores comerciales, concretamente **5q** y **3i** superan tanto al acetato de paladio como a $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ en tiempo y conversión para bromuros con sustituyente metoxilo. En cuanto a la conversión con cloruros, sólo el complejo **3i** presenta un rendimiento similar al del $\text{Pd}(\text{OAc})_2$.

Con los experimentos recogidos en esta última tabla (**Tabla 8.2**) podemos concluir que en el caso de las reacciones con bromoanisol y ácido fenilborónico, los compuestos **3i** y **5q** son los que mejor actividad catalítica presentan mejorando incluso las conversiones logradas, en las mismas condiciones, por el acetato de paladio o $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$. Por ello, se ha intentado optimizar al máximo las condiciones de reacción de acoplamiento cruzado de Suzuki-Miyaura en estas condiciones y con estos catalizadores, evaluando por un lado el efecto del disolvente y de la base y por otro acortando los tiempos de reacción.

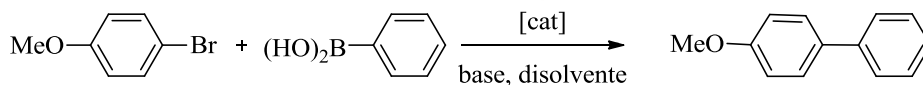


Figura 8.16. Esquema de reacción. Condiciones: 0,1 mmol de haluro, 1,2 eq. de ácido fenilborónico, 2 eq. de base, en 3mL de THF:H₂O (2:1) y 2 mol% cat.

Tabla 8.3. Ensayos de actividad catalítica de los complejos **3i** y **5q** en la reacción de Suzuki-Miyaura.

Catalizador	Base	Disolvente	T (°C)	t (h)	Conv. (%)
3i	K ₂ CO ₃	Tolueno	80	4	87
3i	K ₂ CO ₃	THF:H ₂ O	80	4	94
3i	K ₂ CO ₃	EtOH:H ₂ O	80	4	97
3i	K ₃ PO ₄	Tolueno	80	4	90
3i	K ₃ PO ₄	THF:H ₂ O	80	4	99
3i	K ₃ PO ₄	EtOH:H ₂ O	80	4	100
3i	K ₃ PO ₄	Tolueno	rt	4	76
3i	K ₃ PO ₄	THF:H ₂ O	rt	4	89
3i	K ₃ PO ₄	EtOH:H ₂ O	rt	4	88
5q	K ₂ CO ₃	Tolueno	80	4	83
5q	K ₂ CO ₃	THF:H ₂ O	80	4	92
5q	K ₂ CO ₃	EtOH:H ₂ O	80	4	93
5q	K ₃ PO ₄	Tolueno	80	4	86
5q	K ₃ PO ₄	THF:H ₂ O	80	4	96
5q	K ₃ PO ₄	EtOH:H ₂ O	80	4	98
5q	K ₃ PO ₄	Tolueno	rt	4	72
5q	K ₃ PO ₄	THF:H ₂ O	rt	4	76
5q	K ₃ PO ₄	EtOH:H ₂ O	rt	4	81

Condiciones de reacción: 0,1 mmol de haluro, 1,2 eq. de ácido fenilborónico, 2 eq. de base, en 3mL de THF:H₂O (2:1) y 2 mol% cat.

Si se considera el efecto del disolvente se parecía que se obtienen mejores resultados utilizando mezclas de THF:H₂O o EtOH:H₂O, que tolueno seco. Por otro lado, también se encontraron diferencias significativas en el porcentaje de conversión al emplearse distintas bases como el K₂CO₃ o el K₃PO₄ siendo más elevados para ésta última. Así, se opta por determinar el porcentaje de conversión para ambos catalizadores a menores tiempos y a 80 °C, adoptando como medio de reacción EtOH:H₂O y como base K₃PO₄.

En la gráfica (**Figura 8.17**) se muestran dos curvas correspondientes a las conversiones alcanzadas en tiempos de reacción menores a 2 horas. Se puede observar como para ambos casos existe un tiempo de inducción en la reacción, posiblemente coincidente con la transformación del catalizador en la especie

activa ya que se observa la formación de Pd(0) en disolución. Una vez comenzada la reacción, la conversión aumenta rápidamente hasta alcanzar el máximo nivel a las 4 horas.

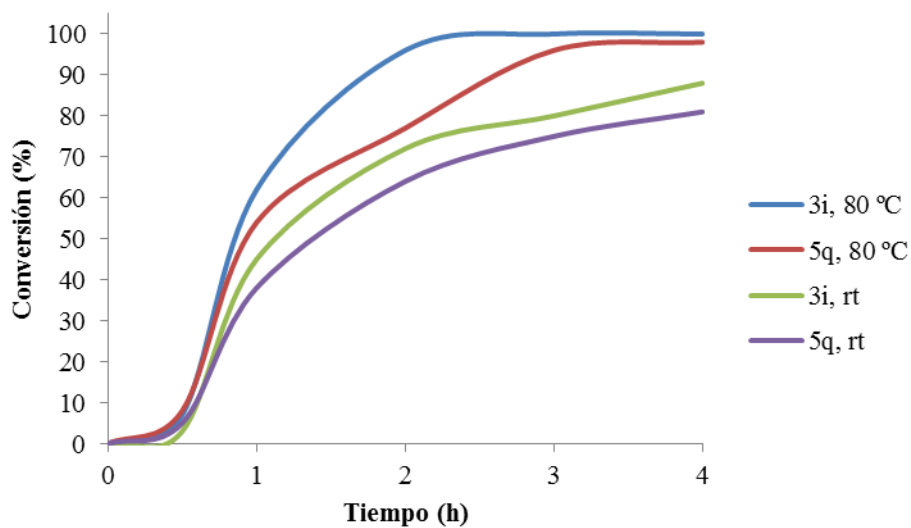


Figura 8.17. Gráfica de conversiones alcanzadas por los catalizadores **3i** y **5q** en 4 horas y a distintas temperaturas, 80 °C y rt.

CAPÍTULO 9

Conclusiones





Capítulo 9 Conclusiones

1. Los ligandos **a-c** reaccionan con tetracloropaladato de litio para dar compuestos de coordinación $[N,S]$, al tratar estos intermedios con acetato sódico se obtienen compuestos organometálicos $[C,N,S]$ **1a-1c**.
2. La reactividad de los compuestos **1a-1c** frente a ligandos fosfina en acetona y en presencia de perclorato de plata da lugar a la formación de compuestos con distintas estructuras en función de la fosfina utilizada. Así, con trifenilfosfina forman únicamente compuestos mononucleares, **2a-2c**, mientras que con difosfinas, y dependiendo de las condiciones de reacción, se obtienen compuestos dinucleares, **6a-6c** y **7c**, en los que estos ligandos actúan como bidentados puente, y mononucleares en los que la difosfina actúa como bidentada quelato, compuestos **4a**, **5a** y **5b**, o como ligando monodentado terminal, compuesto **3a**.
3. Los ensayos de cristalización del compuesto **3a** llevaron a la formación totalmente inesperada del compuesto **10** en el que el paladio se encuentra en estado de oxidación 1+. Esta estructura supone un ejemplo de un ligando cloro actuando como puente entre tres átomos metálicos.
4. Se sintetizaron complejos de Mo y W con átomos donadores no coordinados en su estructura. La reactividad de estos complejos con los compuestos **1a-1c** da lugar a la obtención de los compuestos heterodinucleares **8b** y **9b-9c**.
5. Los ensayos de cristalización del compuesto **8b** dieron lugar a la formación del compuesto **11**. Esta estructura correspondiente a un compuesto heterodinuclear, contiene dos unidades de 2-(metiltio)anilina en un modo de coordinación inusual.
6. En la síntesis de diiminas $[N,C,C,N]$, se intentaron preparar ligandos simétricos y asimétricos. Fue posible obtener distintos ligandos simétricos; no obstante, sólo se pudo obtener el ligando asimétrico **4ai**. Este derivado está formado por un complejo ortopaladado, en el que el anillo fenílico tiene un sustituyente tiosemicarbazona. Por tanto la estructura **4ai** corresponde a un compuesto ciclometalado donde se combinan una base de Schiff y una tiosemicarbazona.

7. A partir de los ligandos base de Schiff **j-k**, es posible obtener compuestos ciclometalados. En condiciones anhidras usando ácido acético o tolueno se obtienen los compuestos **1j** y **1k** respectivamente. En cambio si se utiliza ácido acético sin que se realice el secado del disolvente se produce la hidrólisis parcial del ligando **1*a*i**.

8. Los ligandos tiosemicarbazona con estructuras simétricas **l-o** no permiten la formación de diiminas [N,C,C,N]. Esto puede deberse a los sustituyentes escogidos, por los motivos que se describen en el **Capítulo 7** por las que se forman compuestos de coordinación como **1m**, o bien a la insolubilidad de estos compuestos.

9. Una buena estrategia para obtener compuestos doblemente ciclometalados es el uso de diaminas. Con los ligandos **p-r**, sintetizados mediante esta metodología se obtienen compuestos con dos enlaces C-Pd por cada unidad de ligando, **1p-1r**.

10. La reactividad de los compuestos **1p-1r** está de acuerdo con lo esperado para los compuestos con la estructura propuesta. De esta forma, en estos compuestos es posible intercambiar los ligandos acetato por ligandos cloro puente mediante la adición de una disolución de cloruro sódico a una suspensión en acetona de los mismos y así formar los compuestos **2p-2r**. Estos derivados presentan una baja solubilidad, sin embargo después de reaccionar con ligandos fosfina se obtienen derivados más solubles. Dependiendo de la estequiometría, las condiciones de reacción y la naturaleza de los ligandos fosfina empleados se obtienen los compuestos: dinucleares con ligando fosfina terminal, **3p-3r**; dinucleares con ligando fosfina quelato, **4p-4r**, **7p-7r** y tetranucleares con ligando fosfina puente **5p-5r** y **6p-6r**.

11. Los ligandos **s-v** dan lugar a la formación de compuestos de coordinación [N, S] con estructura mononuclear, **1s** y **1t**, y dinuclear como son los casos de **1u** y **1v**.

12. La reactividad de los compuestos **1u** y **1v** con trifenilfosfina da lugar a la formación de los compuestos mononucleares **2u**, **2v** y **3v**. Esta reactividad está de acuerdo con la propuesta de que **1u** y **1v** tienen una estructura dinuclear.

13. El compuesto **7c** presenta el mayor porcentaje de conversión entre los compuestos del **Capítulo 4**.

14. El compuesto **3i** presenta el mayor porcentaje de conversión entre los compuestos del **Capítulo 5**.

15. El compuesto **5q** presenta el mayor porcentaje de conversión entre los compuestos del **Capítulo 6**, además este compuesto y los derivados de diiminas simétricas en general son los que mejores resultados mostraron en el estudio catalítico de este trabajo. Concretamente **5q** es el mejor catalizador de este trabajo.

16. El compuesto **1u** presenta el mayor porcentaje de conversión entre los compuestos del **Capítulo 7**.





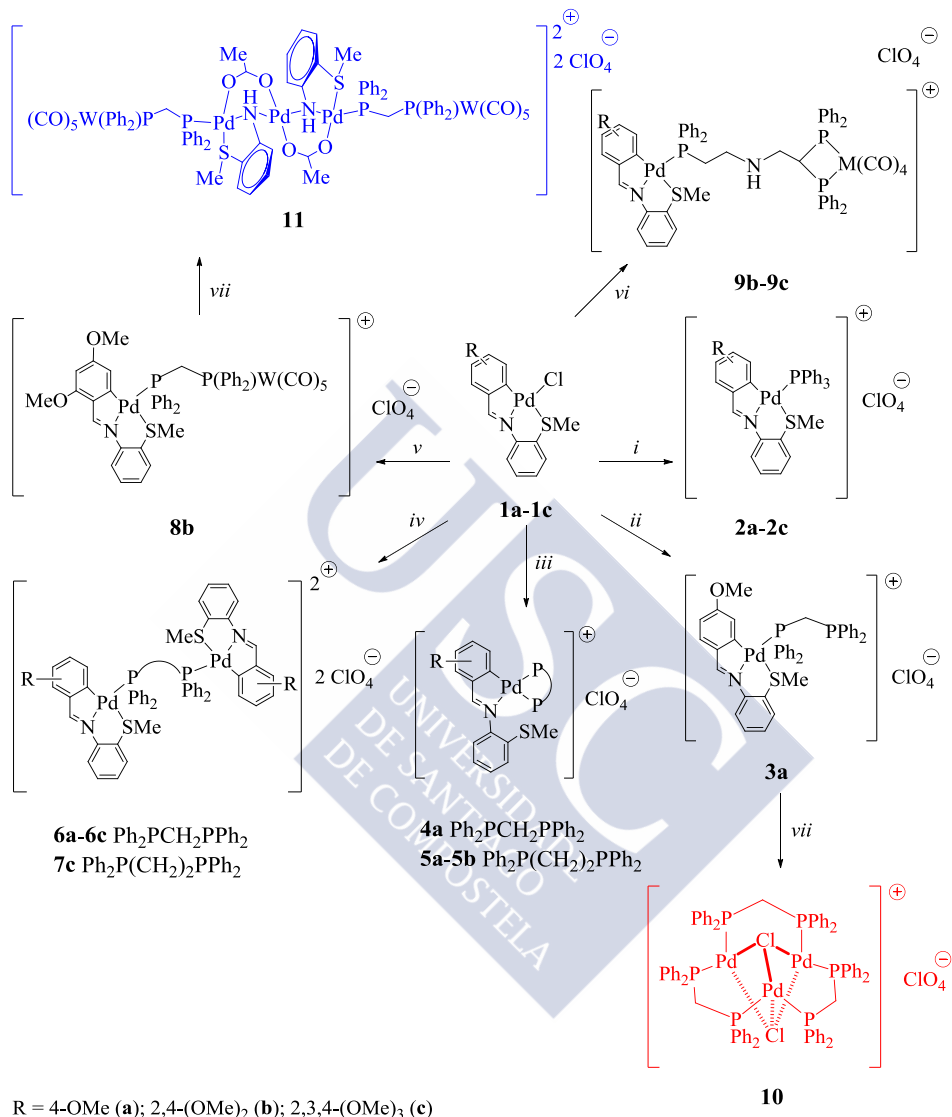
APÉNDICE

Esquemas de Reacción



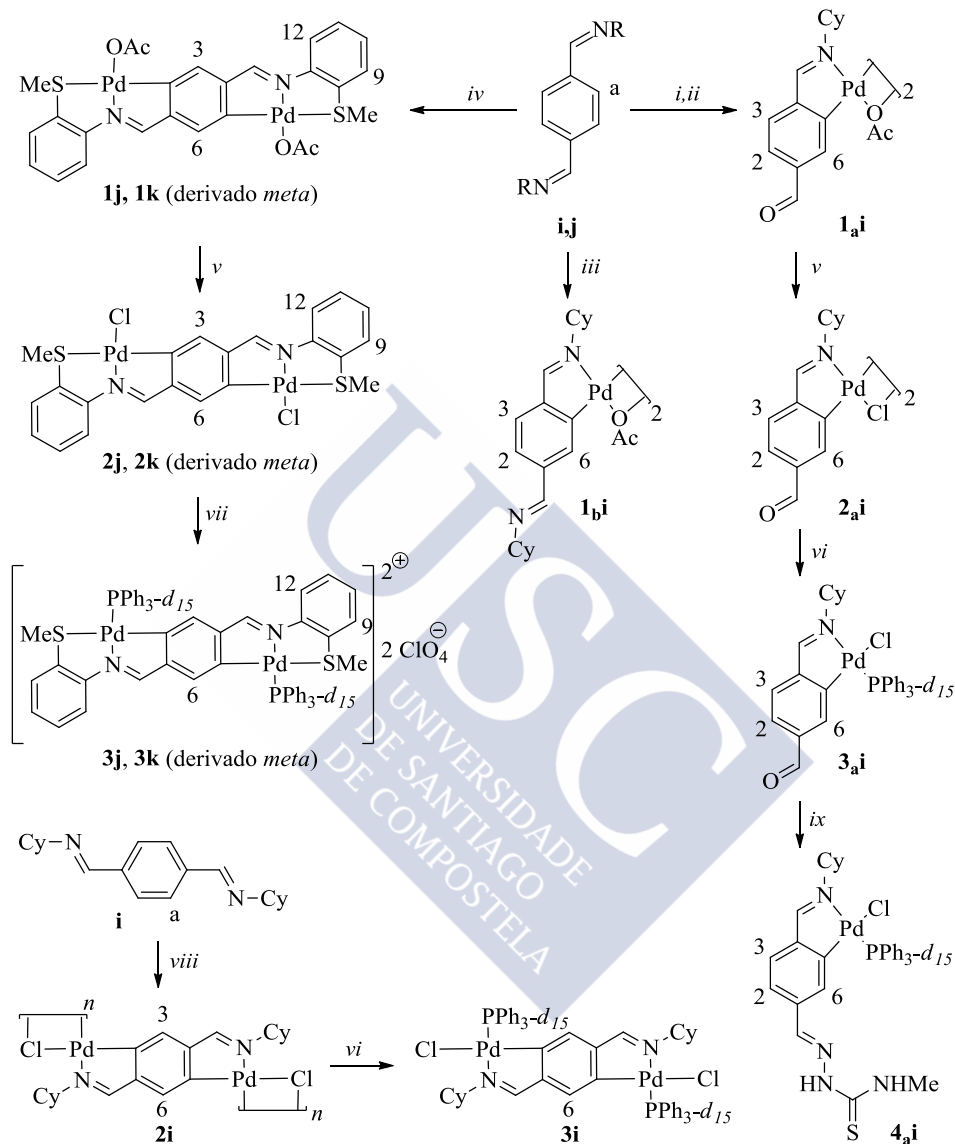


1. Esquema de reacción del capítulo 4



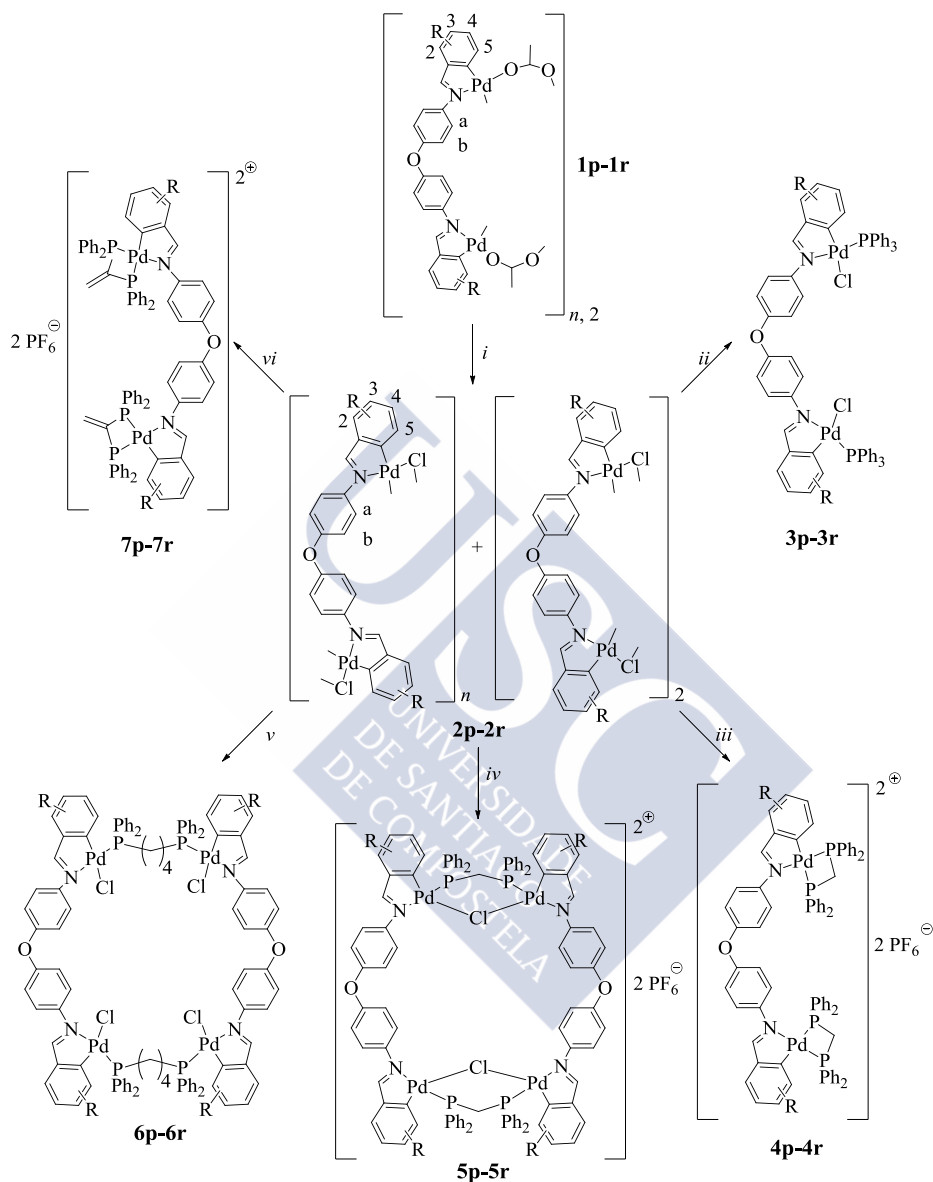
Condiciones de reacción: i) PPh_3 en relación molar **1a-1c**: fosfina (1:1), AgClO_4 en relación estequiométrica, acetona, rt., 24 h. ii) dppm en relación molar **1a**: fosfina (1:1), AgClO_4 en relación estequiométrica, acetona, rt., 24 h. iii) dppm o dppe en relación molar **1a-1b**: fosfina (1:1), AgClO_4 en relación molar 1:1, acetona, rt., 24 h. iv) dppm o dppe en relación molar **1a-1c**: fosfina (1:0,5), AgClO_4 en relación estequiométrica, acetona, rt., 24 h. v) $[(\text{WRL})-\text{P}]$ en relación molar **1b**: metaloligando (1:1), AgClO_4 en relación estequiométrica, acetona, rt., 4 h. vi) $[(\text{MR}'\text{L})-\text{P}, \text{P}]$ M = W (**9b**), Mo (**9c**) en relación molar **1b-1c**: metaloligando (1:1), AgClO_4 en relación estequiométrica, acetona, rt., 4 h. vii) recrystalización en cloroformo.

2. Esquema de reacción del capítulo 5



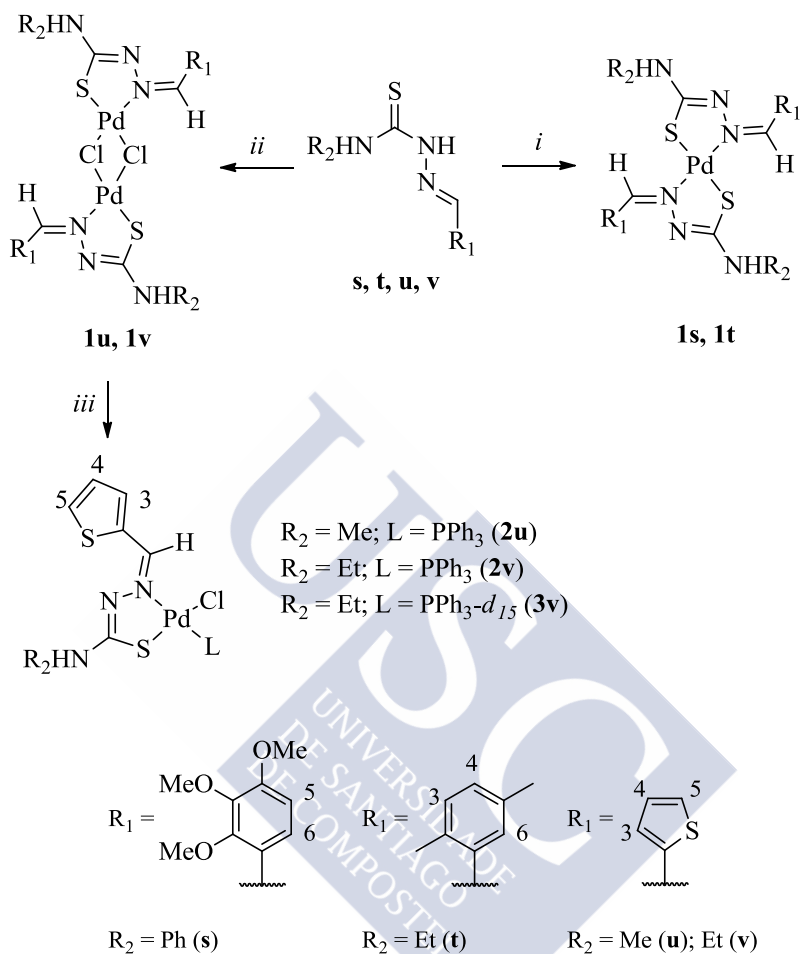
Condiciones de reacción: i) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ en relación molar $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{diimina}$ 2:1, ácido acético, reflujo, 4 h. ii) Cromatografía en columna; SiO_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{EtOH}$ (1 %, v/v). iii) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ en relación molar $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{diimina}$ 2:1, acetona, 30 °C, 24 h. iv) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ en relación molar $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{diimina}$ 2:1, ácido acético seco, 95 °C, 4 h (**1j**) o tolueno seco, 60 °C (**1k**). v) NaCl, acetona, rt. vi) PPh_3 en relación molar complejo:fosfina (1:2), acetona, rt., 12 h. vii) PPh_3 en relación molar complejo:fosfina (1:2), AgClO_4 en relación molar 1:2, acetona, rt., 12 h. viii) $\text{Li}_2[\text{PdCl}_4]$ en relación molar $\text{Li}_2[\text{PdCl}_4]/\text{diimina}$ 2:1, MeOH, NaOAc, 80 °C, 12 h. ix) $\text{NH}_2\text{NHC}(=\text{S})\text{NHMe}$ en relación molar tiosemicarbazida/complejo 1:1, etanol absoluto, 80 °C, 1 h.

3. Esquemas de reacción del capítulo 6



Condiciones de reacción: *i*) NaCl en exceso, acetona, rt (salvo para **2q**; CH₂Cl₂:acetona); *ii*) PPh₃ en relación molar **2p-2r**: fosfina (1:2), acetona, rt., 24 h. *iii*) dppm en relación molar **2p-2r**: fosfina (1:2), NH₄PF₆ en relación molar 1:2*, acetona, rt., 24 h. *iv*) dppm en relación molar **2p-2r**: fosfina (1:1), NH₄PF₆ en relación molar 1:1, acetona, rt., 24 h. *v*) dpdp en relación molar **2p-2r**: fosfina (1:1), acetona, rt., 24 h. *vi*) vdpp en relación molar **2p-2r**: fosfina (1:2), NH₄PF₆ en relación estequiométrica, acetona, rt., 24 h.

4. Esquema de reacción del capítulo 7



Condiciones de reacción: *i*) $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ en relación molar $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$: tiosemicarbazona 1:2, $\text{EtOH}:\text{H}_2\text{O}$, T. amb., 24 h. *ii*) $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ en relación molar $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$: tiosemicarbazona 2:2, $\text{EtOH}:\text{H}_2\text{O}$, T. amb., 24 h. *iii*) PPh_3 en relación molar **1u**, **1v**: fosfina (1:2), acetona, rt., 24 h.